



03500.017734

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
YUSHI MIKURIYA ET AL.) : Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 10/717,452) : Group Art Unit: Unassigned
Filed: November 21, 2003)
For: TONER) March 17, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT (DOCUMENTS)

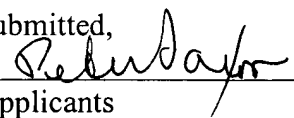
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

2003-203861, filed July 30, 2003

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by
telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address \
given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 3 8 6 1
Application Number:

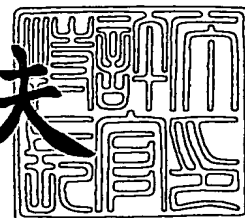
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 3 8 6 1]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 251941

【提出日】 平成15年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 トナー

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 御厨 裕司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 河本 恵司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 勝田 恭史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 鏑木 武志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 登坂 恵美

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤、離型剤、及び極性樹脂を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを含むトナーにおいて、

該極性樹脂は、少なくとも触媒として Ti キレート化合物を使用して重合したポリエステル樹脂を含有し、②酸価が 3～35 (mg KOH/g) であり、

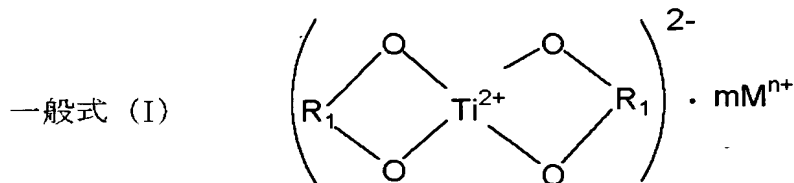
該トナー粒子は水系媒体中で造粒されたものであり、

該トナーは重量平均粒径が 4～10 μm であることを特徴とするトナー。

【請求項 2】 該 Ti キレート化合物において、キレート化合物が、ジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

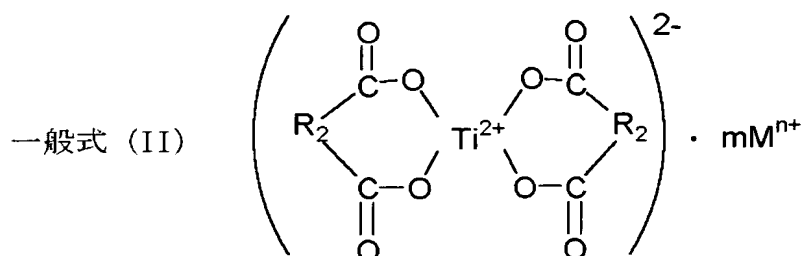
【請求項 3】 該 Ti キレート化合物が下記一般式 (I) 乃至一般式 (IV) で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【化 1】



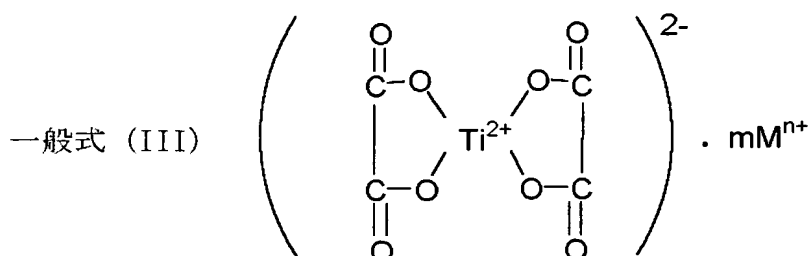
(一般式 (I) において、R₁は、炭素数 2 乃至 10 のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよい。M は対陽イオンを表し、m は、陽イオンの数、n は陽イオンの価数を表し、m=1 のとき、n=2 であり、m=2 のとき、n=1 である。M は、n=1 の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、n=2 の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【化 2】



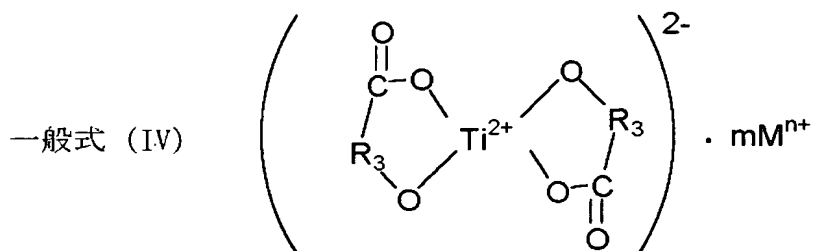
(一般式 (I I) において、 R_2 は、炭素数1乃至10のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよい。 M は対陽イオンを表し、 m は、陽イオンの数、 n は陽イオンの価数を表し、 $m=1$ のとき、 $n=2$ であり、 $m=2$ のとき、 $n=1$ である。 M は、 $n=1$ の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、 $n=2$ の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【化 3】



(一般式 (I I I) において、 M は対陽イオンを表し、 m は、陽イオンの数、 n は陽イオンの価数を表し、 $m=1$ のとき、 $n=2$ であり、 $m=2$ のとき、 $n=1$ である。 M は、 $n=1$ の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、 $n=2$ の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【化 4】



(一般式 (I V) において、 R_3 は、炭素数 1 乃至 10 のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよい。M は対陽イオンを表し、m は、陽イオンの数、n は陽イオンの価数を表し、 $m=1$ のとき、 $n=2$ であり、 $m=2$ のとき、 $n=1$ である。M は、 $n=1$ の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、 $n=2$ の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【請求項 4】 該 T i キレート化合物が上記一般式 (I I) および (I I I) で表されることを特徴とする請求項 3 に記載のトナー。

【請求項 5】 該トナー粒子及び該トナーの、水／メタノール濡れ性試験において、透過率が初期の 50 % になるまでのメタノール質量 % がそれぞれ下記関係式を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

$$10 \leq TA \leq 70$$

$$30 \leq TB \leq 90$$

$$TB - TA \leq 60$$

(TA : トナー粒子のメタノール質量 %、TB : トナーのメタノール質量 %)

【請求項 6】 該トナーが、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度 30 乃至 200 °C の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が 50 乃至 120 °C の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該トナーは、荷電制御剤としてサリチル酸系金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 該荷電制御剤として用いられるサリチル酸系金属化合物の金属がアルミニウムもしくはジルコニウムであることを特徴とする請求項 7 に記載のトナー。

【請求項 9】 該トナー粒子は、重合性単量体、着色剤、極性樹脂、離型剤、荷電制御剤及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合して生成したトナー粒子である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット記録法（磁気記録法）に用いられるトナーに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、電子写真法としては多数の方法が知られている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーにより現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの記録材（転写材）にトナーを転写させた後、熱・圧力により記録材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。転写されず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】

近年このような複写装置は、ユーザーの高い要求に伴い、高画質化、小型化、軽量化、高速化、高信頼性化の方向に改良が進められ、製品の性能が厳しく追及されてきている。また、オリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機ということだけでなく、コンピューターの出力としてのデジタルプリンターあるいはグラフィックデザイン等の高細密画像のコピー用に使われるようになって久しい。さらには近年、デジタルカメラの爆発的な普及で撮影した写真の出力用として、高精彩プリンターの要望が高まってきている。一方では、環境対応、省エネ対応等への配慮もますます必要となってきた。

【0004】

ユーザーの要求である画像の高画質化・高精細化・高安定化のための困難な電子写真画像形成工程として、現像工程が挙げられる。

【0005】

電子写真法において、静電荷像を現像する工程は、帯電させたトナー粒子を静電荷像との静電相互作用を利用して静電荷像上に画像形成を行うものである。トナーを用いて静電荷像を現像する現像剤のうち、磁性体を樹脂中に分散してなる

磁性トナーを用いる磁性一成分系現像剤と、非磁性トナーを弾性ブレード等の帯電付与部材により帯電させて現像させる非磁性一成分現像剤と、非磁性トナーを磁性キャリアと混合した二成分系現像剤とがある。

【0006】

小径レーザービームなどを用い、感光体へ露光を行う技術が発達して静電潜像が細密化してきている現在、静電潜像に対して忠実に現像を行い、より高画質出力を得るため、前述のいずれの現像方式においても、トナー粒子及びキャリア粒子ともに小径化が進んでいる。特に、トナーの平均粒子径を小さくして画質を改善することがしばしば行われている。

【0007】

トナーの平均粒子径を小さくすることは、画質特性のうち、特に粒状性や文字再現性をより良くするための有効な手段であるが、特定の画質項目、特に耐久印刷時のカブリ、感光体融着、トナー飛散等において改善すべき課題を有している。

【0008】

この原因としては、第一に、長期にわたる使用によって、トナー粒子に添加された外添剤の劣化が起こる事及び、スリーブやキャリア等の帯電付与部材や、スリーブ上のトナーのコート性を所定量に保つための規制部材がトナーや外添剤により汚染される、即ちスペントが起こる事の2点により、結果としてトナーの帯電量が低下するために起こるものである。この現象はトナーを小径化することによって発生しやすくなる。詳述すると、摩擦帯電は一成分系現像剤ではトナーとスリーブ間の、二成分系現像剤ではトナーとキャリアの間の接触・衝突などの物理的外力によりなされるため、どうしてもトナーと帯電付与部材（スリーブ・キャリア）や規制部材の全てにダメージを与えてしまう。例えば、トナーにおいては、その表面に添加される外添剤がトナー中に埋め込まれたり、トナー成分が脱落したりする。帯電付与部材や規制部材においては、外添剤を含むトナー成分により汚染されたり、帯電を適正に安定化させるために帯電付与部材上にコートされたコート成分が摩耗したり、破壊されたりする。これらのダメージは、複写回数が増えるにしたがって、現像剤の初期特性が維持できなくなり、カブリや機内

汚れ、画像濃度の変動を引き起こす原因となる。この現象は、特に静電潜像の画素単位が細密化するほど目立ちやすいものとなる。

【0009】

第二に、画像面積比率の高い原稿を用いた場合において、トナーが大量に帯電付与部材上に供給される場合、供給された際にトナーが均一に帯電されるまでに時間がかかり、未帯電トナーが現像に寄与することによって、上記の問題を生じる。この現象は、トナーを小径化し、流動性が低下した際に顕著に起こるものである。このような画像欠陥は、フルカラーでの多色重ね合わせ像を形成する場合に問題となりやすく、特に改善を要する。この問題への対策として、帯電付与部材の帯電系列・抵抗に関する検討が中心となっていた。また、トナーとしては種々の荷電制御剤の改良で迅速に帯電せしめる検討も行われている。

【0010】

二成分系現像剤に使用される磁性キャリアとしては、鉄粉キャリア、フェライトキャリア、または磁性体微粒子を結着樹脂中に分散した樹脂コートキャリアが知られている。そのなかでもキャリアコア材の表面に樹脂を被覆した樹脂コートキャリアを用いる現像剤は、抵抗を適性化することができ、帯電制御性が優れ、環境依存性や経時安定性の改善が比較的容易であるため、好ましく用いられている。

【0011】

上述したような小粒径トナーに対する帯電の不十分さを解決するために、特に二成分系現像剤ではキャリアを小粒径化することも好適な手段であるが、キャリアの比表面積の増大に伴い、耐スペント性の悪化を引き起こし易くなる。

【0012】

これらの問題については、用いるキャリア量を増やすこと等が行われているものの、複写機あるいはプリンタ本体の小型化に反するものであり実用的ではない。

【0013】

他方、ユーザーの欲求を満たす上で最も重要であり技術的に困難な工程の中に定着工程がある。

【0014】

定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は、加熱させたローラーやフィルムあるいはベルトによる圧着加熱方式である。

【0015】

圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料（シリコーンゴムやフッ素樹脂）で表面を形成した加熱源を有する定着体の表面に、被定着シートのトナー像面を加圧体との加圧下で接触しながら通過させることにより定着を行うものである。この方法は、加熱体の表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、加熱体表面とトナー像とが熔融状態で加圧接触するためにトナー像の一部が加熱体表面に付着・転移し、次の被定着シートを汚すことがある（所謂「オフセット現象」）。そのため加熱体にトナーが付着しないようにすることは、必須条件の一つとされている。

【0016】

このためオフセットを防止する目的で、定着体に例えばシリコーンオイル等のオイルを供給し、定着体上に均一に被覆する方法もカラー機としては存在する。

【0017】

しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になるという問題点を有しており、小型で安価なシステムを設計する上での阻害因子となっている。さらに、プレゼンテーション用としての必要性が増しているオーバーヘッドプロジェクターを利用するトランスペアレンシーフィルム（OHPフィルム）においては、紙と異なりオイル吸収能力が低いいため、定着後のOHPフィルム表面のべたつきが問題となっている。また、紙の場合、吸収されたオイルにより水性インク等での書き込みができないという問題点も有している。このような背景からオイルレス又はオイル塗布量の少ないシステムで、定着が可能なフルカラートナーが強く求められている。

【0018】

このような状況の中、カラートナーにおいても、トナー中に離型剤を含有させることにより、オイルレス定着又はオイル少量塗布定着を実現している。

【0019】

トナー粒子中に離型剤を含有させることは知られている（例えば特許文献4、特許文献5、特許文献6参照）。

【0020】

さらに離型剤をトナー粒子に含有させることが多数開示されている（例えば特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16参照）。

【0021】

離型剤は、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性向上や、低温定着時の定着性向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、機内の昇温によってトナーの現像性が低下したり、また長期間トナーを放置した際に離型剤がトナー粒子表面に滲み出すことで、現像性が低下したりする。

【0022】

また、離型剤含有トナーの弾性率を規定することで、オイルレス定着を可能とする出願がなされている。該公報らは確かに150℃、170℃という定着設定温度近傍での粘弾性を規定することにより、OHPの透明性と耐高温オフセット性を両立させる旨の発明がなされている（特許文献17、特許文献18参照）。しかし連続通紙時の加熱体の温度低下が激しくなる高速定着の場合、低温時の定着不良、所謂低温オフセット現象や、排紙・積載不良等の定着に関する点及び、長期的に安定した現像性を供する点に対し、若干の課題を有している。

【0023】

上記の排紙・積載不良に関して若干説明を加える。オイルレス又はオイル少量塗布定着時の場合の課題として、転写紙の排紙側先端が定着ニップ通過後に定着体方向に引っ張られた形で排紙される。これは、トナー溶融面と定着体との離型性不足から起こる現象である。この場合、多数排紙した紙の積載不良の問題を生

じる。また、上記現象のレベルが悪い場合、転写紙が定着体に巻きつき、排紙不良を引き起こす。この排紙不良を防ぐために、分離爪等の部材を接触又は非接触で定着体に当接することが行われている。しかし、接触させる場合、分離爪等に滞留したオフセットトナーで、定着体への接触圧が増大し、定着体表面を傷つけてしまい、その部分の定着性が低下することで他の部分とのグロス差を生じ、定着画像の品位がその部分のみ異なる。さらには、分離爪部に滞留したトナーは、あるタイミングで剥がれ落ち、加圧体まで転移し、出力画像の裏面を汚す所謂裏汚れを発生する。その現象を低減させるために、シリコンオイル等を含浸させたウエップ等を当接させることが試みられているが、前述の用に定着器の小型化・低コスト化に反する。このまきつき現象は、トナーと定着体の親和性が高いほど起こるものであり、定着構成としては定着スピードが大きくなるほど、定着温度が下がるほど悪化傾向にある。

【0024】

定着工程での更なる要求として、プリンタや複写機本体の省電力化や高速化に対応し、低温で定着できるトナーが挙げられる。特に、フルカラー画像の形成は色材の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のトナー又はそれに黒色トナーを加えた4色のトナーを用いて色再現を行うものであり、多色面像を紙上に定着し、且つオーバーヘッドプロジェクターシート（OHT）に定着して、色再現・透過性を満足しなくてはならないため、その技術的難易度は高い。

【0025】

これらの問題を解決するためには、シャープメルト性を有する樹脂を用いることが好ましく、特にポリエステル樹脂をトナー中に含有させることが行われている。

【0026】

ポリエステル樹脂は、低温定着性に優れる反面、それがもつ酸価及び水酸基価のため、トナーにした場合の帯電量をコントロールすることが難しい。具体的には、低湿下での過剰帯電（所謂チャージアップ）、高湿下での帯電量不足といった環境特性の大きさと、帯電量の立ち上がり速度の遅さという点である。

【0027】

トナー用ポリエステル樹脂を製造するための重合触媒として、ジブチルスズオキサイド等のスズ系触媒や三酸化アンチモン等のアンチモン系を用いることが一般に行われてきた。これらの技術は、近年フルカラー用複写機で求められている低温定着性、耐高温オフセット性といった定着性、混色性や透明性等の色再現性を満足させる事及び、帯電量の立ち上がり特性、トナーの帯電量を安定して制御する点において、若干の課題を有している。

【0028】

そこで、ジオールのチタン酸エステルを重合触媒として用いる発明がなされている（特許文献19参照）。また、固形状チタン化合物を重合触媒として用いる発明がなされている（特許文献20参照）。これらの発明は、チタン化合物を重合触媒として用いることで、トナーのチャージアップ現象は抑制されているものの、帯電の立ち上がり特性を十分に満足させるには至っていない。

【0029】

また、通常シャープメルト性樹脂を用いると、加熱加圧定着工程でトナーが溶解した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。そのため、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。

【0030】

しかし、フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性やOHP用シートの材質との屈折率の違いのため、OHPで透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる場合がある。

【0031】

そこで、これらの問題を解決するため結晶化度の低いワックスを用いる方法が提案されている（例えば特許文献21、特許文献22参照）。比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワックスがあり、該ワックスの使用が多数提案されている（例えば特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26、特許文献27参照）。しかしながら、これらのワックスは、OHPでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てを十分満足

するには若干の課題を有している。

【0032】

また、上記の離型剤を含有させたいずれのトナーにおいても、トナー表面の離型剤の存在により良好な現像特性、特に帯電の立ち上がり特性を長期にわたり安定して供するものは存在していない。

【0033】

以上のように、低コスト・小型・高速マシンを達成しうる定着性と、画像品位を長期にわたり満足できる現像性を両立したトナーが未だ提供できていない現状にある。

【0034】

【特許文献1】

米国特許第2, 297, 691号明細書

【特許文献2】

特公昭42-23910号公報

【特許文献3】

特公昭43-24748号公報

【特許文献4】

特公昭52-3304号公報

【特許文献5】

特公昭52-3305号公報

【特許文献6】

特開昭57-52574号公報

【特許文献7】

特開平3-50559号公報

【特許文献8】

特開平2-79860号公報

【特許文献9】

特開平1-109359号公報

【特許文献10】

特開昭 62-14166 号公報

【特許文献 11】

特開昭 61-273554 号公報

【特許文献 12】

特開昭 61-94062 号公報

【特許文献 13】

特開昭 61-138259 号公報

【特許文献 14】

特開昭 60-252361 号公報

【特許文献 15】

特開昭 60-252360 号公報

【特許文献 16】

特開昭 60-217366 号公報

【特許文献 17】

特開平 6-59502 号公報

【特許文献 18】

特開平 8-54750 号公報

【特許文献 19】

特開 2002-148867 号公報

【特許文献 20】

特開 2001-64378 号公報

【特許文献 21】

特開平 4-301853 号公報

【特許文献 22】

特開平 5-61238 号公報

【特許文献 23】

特開平 1-185660 号公報

【特許文献 24】

特開平 1-185661 号公報

【特許文献 25】

特開平 1-185662 号公報

【特許文献 26】

特開平 1-185663 号公報

【特許文献 27】

特開平 1-238672 号公報

【0035】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決し、低温定着性、耐高温オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【0036】

また、本発明の目的は、カラートナーにおいて混色性や透明性等の色再現性の優れたトナーを提供することにある。

【0037】

また、本発明の目的は、帯電の立ち上がりが早く、安定した帯電量をいかなる環境においても持ちうることで、高画質画像を達成しうるトナーを提供することにある。

【0038】**【課題を解決するための手段及び作用】**

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ある特定の重合触媒で合成された結着樹脂を用いることにより、上記要求を満足できることを見だし、本発明に至った。すなわち、上記目的は以下のトナーを用いることにより達成できる。

【0039】

(1) 着色剤、離型剤、及び極性樹脂を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを含むトナーにおいて、

該極性樹脂は、少なくとも触媒として Ti キレート化合物を使用して重合したポリエステル樹脂を含有し、酸価が 3～35 (mg KOH/g) であり、

該トナー粒子は水系媒体中で造粒されたものであり、該トナーは重量平均粒径が 4～10 μm であることを特徴とするトナー。

(2) 該Tiキレート化合物において、キレート化合物が、ジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸であることを特徴とする(1)のトナー。

(3) 該Tiキレート化合物が上記一般式(I)乃至一般式(IV)で表されることを特徴とする(1)または(2)のトナー。

(4) 該Tiキレート化合物が上記一般式(II)および(III)で表されることを特徴とする(3)に記載のトナー。

(5) 該トナー粒子及び該トナーの、水/メタノール濡れ性試験において、透過率が初期の50%になるまでのメタノール質量%がそれぞれ下記関係式を満たすことを特徴とする(1)乃至(4)に記載のトナー。

$$10 \leq TA \leq 70$$

$$30 \leq TB \leq 90$$

$$TB - TA \leq 60$$

(TA: トナー粒子のメタノール質量%, TB: トナーのメタノール質量%)

(6) 該トナーが、示差熱分析(DSC)測定における吸熱曲線において、温度30乃至200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が50乃至120℃の範囲にあることを特徴とする(1)乃至(5)に記載のトナー。

(7) 該トナーは、荷電制御剤としてサリチル酸系金属化合物を含有することを特徴とする(1)乃至(6)に記載のトナー。

(8) 該荷電制御剤として用いられるサリチル酸系金属化合物の金属がアルミニウムもしくはジルコニウムであることを特徴とする(7)に記載のトナー。

(9) 該トナー粒子は、重合性単量体、着色剤、極性樹脂、離型剤、荷電制御剤及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合して生成したトナー粒子である(1)乃至(8)に記載のトナー。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、着色剤、離型剤、及び極性樹脂を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有し、

該極性樹脂は、少なくとも触媒としてTiキレート化合物を使用して重合した

ポリエステル樹脂を含有し、酸価が 3 ～ 3 5 (m g K O H / g) であり、

該トナー粒子は水系媒体中で造粒され、

該トナーは重量平均粒径が 4 ～ 1 0 μ mであることを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

本発明者らは鋭意検討の結果以下のことを見出した。本発明で用いられるトナーは、トナー中に含まれるポリエステルユニットを有する極性樹脂が T i キレート化合物を触媒として用いられ合成されたことを大きな特徴とする。

【 0 0 4 2 】

本発明のトナーの性能と各構成の関連性は概略次のようになる。

【 0 0 4 3 】

ポリエステルユニットを有する極性樹脂を用いることにより、低温定着性能が向上し、カラートナーにおいて混色性や透明性等の色再現性に優れたものとなる。さらに、ポリエステルの重合触媒として T i キレート化合物を用い、樹脂に適度な酸価を保持させることで、その相互作用により、トナーの帯電速度と飽和帯電量を高めることができ、チャージアップを抑制させることも可能となる。また、ポリエステルユニットを有する極性樹脂が離型剤との適度な親和性により低温定着性及び耐高温オフセット性をも満足させ、広い定着領域を確保することが可能となる。つまり、極性樹脂と相溶した離型剤は可塑的な働きをし、低温定着性を向上させる。逆に非相溶部分は、定着時に離型剤本来の定着体からの離型効果を発揮する。この作用は極性樹脂がよりトナー表面に存在しうる懸濁重合法により得られるトナーの場合、顕著となる。この T i キレート触媒を用いることで、トナーの流動性、帯電安定性をつかさどる無機微粉体を長期にわたり安定してトナー表面に保持し得ることが可能となり、本発明の 4 ～ 1 0 μ m の小粒径トナーに適用することで、高画質画像を供しえる。

【 0 0 4 4 】

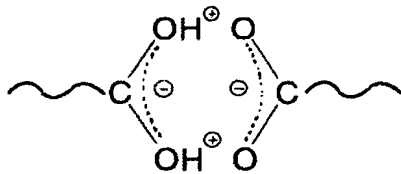
下記に詳述する。トナーの帯電特性において、ポリエステル樹脂の有するカルボキシル基は帯電速度を向上させ、ポリエステル樹脂の O H 基は飽和帯電量を低下させる働きがあると考えられる。

【 0 0 4 5 】

カルボキシル基は非常に極性の強い官能基である為、カルボキシル基同士が会合し、その会合したところから、ポリマー鎖が周囲に広がった状態をつくる。例えば2つのカルボキシル基が会合する場合、下記のような状態であると考えられ、安定な会合状態を形成しているものと考えられる。したがって、本発明に示すように、酸価をコントロールすることで帯電速度と飽和帯電量を高めた上で、チャージアップを抑制し得るものとなる。これによりいかなる環境においても、初期から高画像濃度を安定して維持することができる。

【0046】

【化5】



【0047】

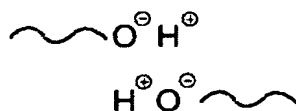
次に、C—O間の結合角から考えると、4つ又はそれ以上のカルボキシル基が、会合の集合体を形成しているものと思われる。この様に形成されたカルボキシル基の会合の集合体は、ホールの様になっている為、自由電子を受け入れ易く、従ってトナーの帯電速度を向上させる働きがあると推察される。この会合状態を保っている場合は、外部からの攻撃に強く、特に水分子が配位しようとしても、なかなか配位できない。従ってトナーの環境安定性も良好である。

【0048】

OH基は、カルボキシル基とは逆に、例えば2つのOH基が会合する場合、

【0049】

【化6】



の様になり、1つのときよりも極性が強くなり、カルボキシル基が会合するときのように、電荷が安定な状態で存在することができず、外側からの攻撃を受けや

すくなる。結果、水分子の影響を受け易いものと推察される。

【0050】

このような帯電特性を示すポリエステル樹脂を、Tiキレート触媒により重合させることで、ポリエステル樹脂中に残存するTi化合物とポリエステルのOH基との相互作用で、電荷が安定して存在し得るようになるため、水分の影響を受けにくくなり、飽和帯電量の低下が抑制される。

【0051】

この様に適度な酸価・水酸基価をもつポリエステル樹脂と触媒として用いたTiキレートの残存物との相互作用により、帯電速度と飽和帯電量を高めかつ、低湿下でのチャージアップ及び、高湿下での帯電量の低下を抑制し得る樹脂構成となる。

【0052】

さらに、本発明のトナーは離型剤を含有するものであるが、低結晶性の離型剤の含有がカラートナーに使用する際に好ましく用いられる。特に、少なくともエステル系のワックスをトナー中に含有させることが、ポリエステル樹脂との適度な相溶性から良好な形態となる。これにより、カラートナーにおける混色性・透明性を高めることができるばかりでなく、現像性を阻害しないレベルでトナー表面近傍に離型剤を存在させることができるため、前述した排紙・積載不良も解決することができる。

【0053】

加えて、本発明のトナーは無機微粒子を含むものであるが、特にシリカ、アルミナ、チタニアといったところがトナーへの流動性付与及び帯電安定性の面から好ましく用いられる。本発明らはTiキレート触媒を用いたトナーにおいて、思わぬ効果を見出した。理由は定かではないがTiキレート触媒を用いたポリエステル樹脂含有トナー粒子に、上記の無機微粉体を添加したトナーは、その吸着状態が高く連続印字した際も、無機微粉体がトナー粒子から遊離する割合が少ないため、長期にわたり安定して高画質を提供することが可能となる結果を得た。その付着状態の高さは、ポリエステルの帯電速度及び飽和帯電要の高さあるいは、無機微粉体のもつ表面水酸基と樹脂中のTiキレート触媒残存物との相互作用

用によるものと推定される。

【0054】

本発明で用いられる Ti キレート化合物は、配位子が、ジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸のいずれかであることが好ましい。これらの中でも、配位子が、脂肪族系ジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸のいずれかであることが特に好ましい。脂肪族系の配位子は、芳香族系の配位子に比べ、触媒活性が強く、反応時間の短縮、温度制御の点で好ましく、樹脂物性としても分子量分布がシャープとなり易い為好ましい。

【0055】

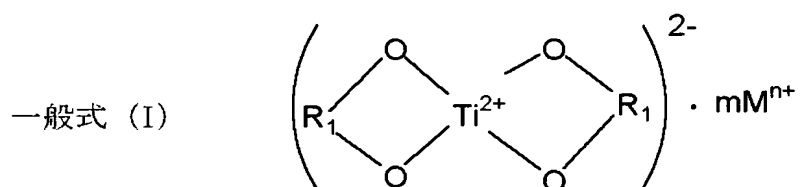
配位子の具体的は、ジオールとしては、1, 2-エタングジオール、1, 2-プロパングジオール、1, 3-プロパングジオールである。ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、オキシカルボン酸として、グルコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、 α -オキシ酪酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸である。

【0056】

また、Ti キレート化合物が、下記一般式 (I) 乃至一般式 (IV) のいずれかで表されることが好ましい。

【0057】

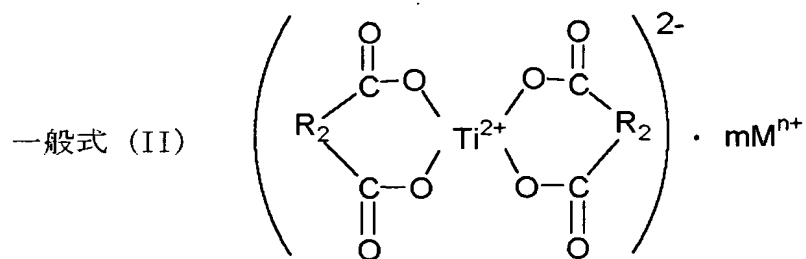
【化7】



(一般式 (I) において、 R_1 は、炭素数 2 乃至 10 のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよく、 M は対陽イオンを表し、 m は、陽イオンの数、 n は陽イオンの価数を表し、 $m=1$ のとき、 $n=2$ であり、 $m=2$ のとき、 $n=1$ であり、 M は、 $n=1$ の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、 $n=2$ の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【0058】

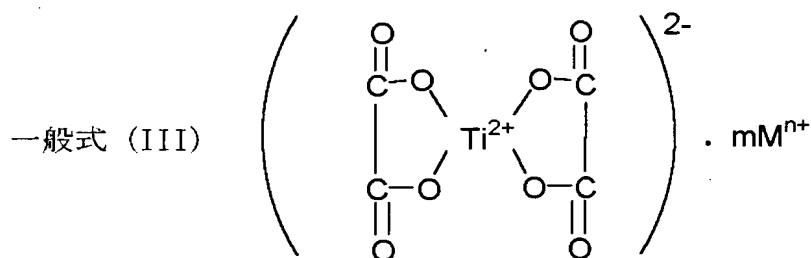
【化8】



(一般式 (I I) において、R₂は、炭素数1乃至10のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよく、Mは対陽イオンを表し、mは、陽イオンの数、nは陽イオンの価数を表し、m=1のとき、n=2であり、m=2のとき、n=1であり、Mは、n=1の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、n=2の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【0059】

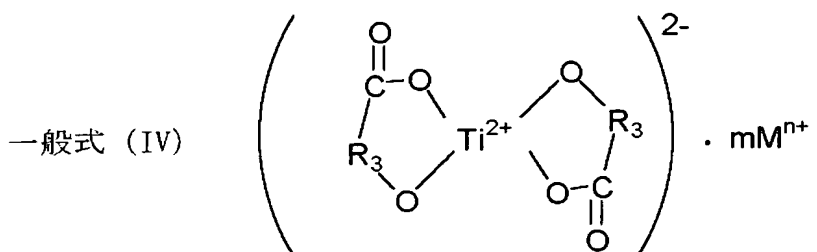
【化9】



(一般式 (I I I) において、Mは対陽イオンを表し、mは、陽イオンの数、nは陽イオンの価数を表し、m=1のとき、n=2であり、m=2のとき、n=1であり、Mは、n=1の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、n=2の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【0060】

【化 10】



(一般式 (IV) において、 R_3 は、炭素数1乃至10のアルキレン基、アルケニレン基であり、置換基を有してもよく、 M は対陽イオンを表し、 m は、陽イオンの数、 n は陽イオンの価数を表し、 $m=1$ のとき、 $n=2$ であり、 $m=2$ のとき、 $n=1$ であり、 M は、 $n=1$ の場合、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンであり、 $n=2$ の場合、アルカリ土類金属イオンを表す。)

【0061】

特に、該Tiキレート化合物が上記一般式 (II) 又は一般式 (III) で表されることが、トナー帯電性の耐久安定性が優れ、高画質を維持した画像を得ることができるため、好ましい。

【0062】

一般式 (I) 乃至 (IV) 中における対陽イオン M では、アルカリ金属が好ましく、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、これらのうち好ましいものは、リチウム、ナトリウム、カリウムであり、特に好ましいものとしては、ナトリウム、カリウムである。これらのTiキレート化合物は、2種類以上を併用し、触媒として用いることも本発明の良好な形態となる。

【0063】

また該Tiキレート化合物の添加量としては、総ポリエステルユニット成分量に対して0.01質量%~2質量%、好ましくは0.05質量%~1質量%、さらに好ましくは、0.1質量%~0.7質量%が良い。0.01質量%未満となると、ポリエステル重合時の反応時間が長くなるとともに、分子量分布がブロードなものとなり、トナーとした際に良好な定着性を与えることが困難となる。ま

た2質量%超含有すると、トナーの帯電特性に影響を及ぼすようになり、環境による帯電量の変動が大きくなりやすい。

【0064】

本発明のトナーに含有される極性樹脂は、少なくともポリエステルユニットを有する樹脂であればよく、全樹脂中に含まれるポリエステルユニット成分は、3質量%以上であることが、本発明の効果を発現させるために好ましい。3質量%に満たない場合、本発明の効果の中で特に良好な帯電特性を得ることが困難となる。

【0065】

本発明に用いられる極性樹脂の酸価 (mg KOH/g) は3以上35以下とすることで、本発明の効果を発揮しえる。好ましくは5以上30以下、さらに好ましくは7以上20以下の酸価が良い。

【0066】

酸価が3未満の場合、トナーの帯電の立ち上がりが遅く、帯電が立ち上がるまでに、カブリや飛散といった画像欠陥を引き起こす。

【0067】

また、酸価が35より大きい場合、特に低湿環境下でのチャージアップが顕著になり、画像濃度低下や文字の飛び散りといった弊害が発生する。

【0068】

本発明のトナー粒子は、懸濁重合、乳化重合、懸濁造粒法等の水系中で造粒されたものを用いることで、本発明の効果を発揮しえる。一般的な粉碎法のトナーの場合、離型剤を大量にトナー粒子に添加することは、現像性の面で非常に技術的難易度が高い。水系中でトナー粒子を造粒することで、離型剤を大量に使用しても、トナー表面に存在させない手法をとることができる。中でも懸濁重合法が離型剤のトナー中への内抱化及び、溶剤を使用しないといった製造コスト面から最も好ましい形態の一つである。

【0069】

本発明のトナーの重量平均粒径は、 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ であることで、本発明の効果を発揮しえる。好ましくは $5 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $6 \sim 7.5 \mu\text{m}$

が良い。

【0070】

トナーの重量平均粒径が4 μm 未満であると、チャージアップを引き起こし易くなり、それによるカブリや飛散、画像濃度薄等の弊害を引き起こし易くなる。また、長期画像出力において帯電付与部材を汚染し易くなり安定した高画質画像を供しにくくなる。さらには、感光体上に残る転写残トナーのクリーニングが困難となるばかりでなく、融着等も発生し易くなる。

【0071】

逆に、10 μm より大きいと、微小文字等の細線再現性の悪化及び画像飛び散りの悪化を引き起こし、昨今望まれる高画質画像を供し得ない。

【0072】

本発明のトナー粒子の、水／メタノール濡れ性試験において、透過率が初期の50%になるまでのメタノール質量% (TA) は10以上70以下が良く、好ましくは15以上60以下が良く、さらに好ましくは20以上50以下が良い。

【0073】

同様にトナーの、水／メタノール濡れ性試験において、透過率が初期の50%になるまでのメタノール質量% (TB) は30以上90以下が良く、好ましくは35以上80以下が良く、さらに好ましくは40以上70以下が良い。

【0074】

TAが10未満またはTBが30未満であると、水との親和性が高いことを示し、高湿環境下での帯電性が低下する。特にこの現象は、外添剤劣化した画像印字耐久後半に起こりやすい。

【0075】

逆に、離型剤のトナー表面露出や改質等によりTAが70より大きい場合または無機微粉体の疎水性アップ及び多量の添加によりTBが90を超えた場合、あまりにも撥水性が高過ぎるため、特に低湿環境において、チャージアップ現象による現像スリーブのコート均一性の悪化や画像濃度薄、帯電付与部材や感光体へのトナー付着といった弊害をもたらす。また、大量の無機微粉体の添加は、定着性能の悪化や、感光体や感光体の帯電部材、現像工程のトナー帯電付与部材等を

汚染し、好ましくない。

【0076】

トナー粒子とトナーの水／メタノール濡れ性試験値の差所謂 $TB - TA$ は 60 より小さいほうがよく、好ましくは 5 以上 45 以下、さらに好ましくは 10 以上 30 以下が良い。

【0077】

トナー粒子が水に濡れ易いものを、無機微粉体等の添加剤種・量により、トナーの水への濡れ性を抑えることも必要であるが、あまりにも過剰すぎる場合、すなわち ($TB - TA$) が 60 より大きいと、たとえ初期的には問題のない画像が得られたとしても、耐久安定性には欠けるものとなる。具体的には、耐久後半のカブリ、飛散等の弊害を引き起こす。また、現像性変化が大となり、紙上へのトナー載り量を制御する事が困難となる。特にカラー画像においては、同一画像を出力した場合の初期画像と連続通紙時の画像の色味が異なりすぎるという問題が発生しやすくなる。

【0078】

本発明のトナーは着色剤と離型剤及び極性樹脂とを少なくとも含有するトナー粒子と無機微粒子とを有し、示差熱分析 (DSC) 測定における吸熱曲線において、温度 30 乃至 200℃ の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が 50 乃至 120℃ の範囲にあることが好ましく、55 乃至 100℃ の範囲にあることがより好ましく、60 乃至 75℃ の範囲にあることがさらに好ましい。

【0079】

この最大吸熱ピークはトナー中の離型剤種によって決定される。このピーク値が上記範囲にあることで、定着性と現像性を両立しえるものとなる。2 種以上の離型剤を用いることも本発明を達成するために好適に用いられる方法であるが、最大となるピーク温度範囲は上記範囲となることが必須要件となる。

【0080】

最大ピーク温度が 50℃ 未満の場合、トナーの保存性及びカブリや飛散等の現像性を悪化させてしまう。

【0081】

逆に最大ピーク温度が120℃より大きい場合、トナーに与える可塑効果が少なく低温定着性が若干劣るものとなる。また、定着器の温調が連続通紙時に低下した場合に、良好な定着体とトナー間に良好に離型剤が介在しえず、転写紙が定着体にまきつく（所謂定着まきつき）現象が起こり易くなる。

【0082】

また吸熱ピークの半値幅は、15℃以下であることが好ましく、7℃以下であることがより好ましい。

【0083】

半値幅が15℃を超える場合は、離型剤の結晶性が高くないことから、離型剤の硬度も軟らかく、感光体や帯電部材への汚染を促進させてしまうことがある。

【0084】

トナー中に含まれる離型剤は総量で、トナー100質量部中に2.5～25質量部含有されることが好ましく、4～20質量部含有されることがより好ましく、6～18質量部含有されることがさらに好ましい。

【0085】

離型剤含有の総量が2.5質量部より小さいと、定着時の離型性効果が十分に発揮できず、定着体が低温になった場合に、転写紙の排紙・積載性を満足させることが困難となるばかりでなく、転写紙の巻きつきが起こりやすくなる。逆に25質量部より大きいと、離型剤による帯電付与部材や感光体への汚染が顕著となりカブリや融着といった弊害を生じる。

【0086】

本発明のトナーは、数平均分子量（Mn）が2000～5万であることが好ましく、5000～4万であることがより好ましく、1万～2.5万であることがさらに好ましい。数平均分子量（Mn）が2000より小さいと、トナー粒子自体の弾性が低すぎ、高温オフセットを生じやすくなる。逆に数平均分子量（Mn）が5万より大きいと、トナー粒子自体の弾性が高くなる傾向にあり、定着時に離型剤を良好に定着面に染み出させることができなくなり、低温時の転写紙の巻きつきが起こりやすくなる。

【0087】

また、本発明のトナーは、重量平均分子量 (M_w) が1万～150万であることが好ましく、5万～100万であることがより好ましく、10万～75万であることがさらに好ましい。重量平均分子量 (M_w) が1万より小さいと、トナー母体自体の弾性が低すぎ、高温オフセットを生じやすくなる。逆に重量平均分子量 (M_w) が150万より大きいと、トナー母体自体の弾性が高くなる傾向にあり、定着時に離型剤を良好に定着面に染み出させることができなくなり、低温時の転写紙の巻きつきが起りやすくなる。また、極端に定着グロスが低いものとなる。

【0088】

上記物性にコントロールするためには、樹脂あるいは重合トナーを作る場合の反応温度や重合開始剤、架橋剤、連鎖移動剤、離型剤の種及び量で制御できる。

【0089】

また、本発明のトナーが適度な中グロスを達成させるためには、125℃におけるメルトインデックス (MI) 値が1～50であることが好ましく、3～40であることがより好ましい。MI 値が1より小さいとグロスが低すぎ、50より大きいとギラついた高グロスな画像となる。

【0090】

本発明のトナーのガラス転移温度 (T_g) は、50～75℃であることが好ましく、52～70℃であることがより好ましく、54～65℃であることがさらに好ましい。 T_g が50℃未満であると、トナーの保存性が悪化する。逆に75℃より大きいと低温定着性能が悪化する。

【0091】

本発明のトナーに用いられる離型剤としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロピッシュワックスなどのポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、ケトンワックス、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物などの誘導体が挙げられ、必要に応じて蒸留などしても構わない。

【0092】

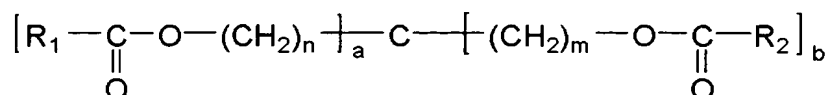
上記各ワックスの中でも、下記一般構造式で示すが特にエステルワックスをト

ナー中に含むことが特に好ましい。

【0093】

【化11】

エステル化合物A

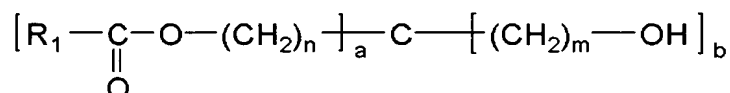


(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、且つR₁とR₂との炭素数差が3以上である基を示し、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0094】

【化12】

エステル化合物B

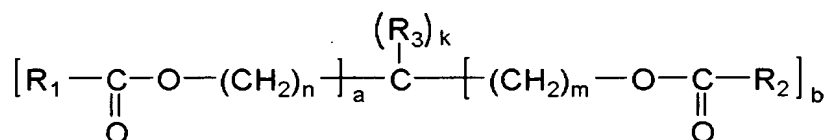


(式中、a及びbは0～4の整数を示し、a+bは4であり、R₁は炭素数が1～40の有機基を示し、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0095】

【化13】

エステル化合物C



(式中、a及びbは0～3の整数を示し、a+bは3以下であり、R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、且つR₁とR₂との炭素数差が3以上である基を示し、R₃は炭素数が1以上の有機基を示し、kは1乃至3の整数であり、n及びmは0～40の整数を示し、nとmが同時に0になることはない。)

【0096】

離型剤の分子量としては、重量平均分子量 (M_w) が 300 ~ 1,500 であることが好ましく、400 ~ 1250 であることがより好ましい。重量平均分子量が 300 未満になると離型剤のトナー粒子表面への露出が生じ易く、感光体や帯電ローラー、帯電付与部材を汚染しやすく、カブリや融着等の画像欠陥を生じ易い。逆に、重量平均分子量が 1500 を超えると、定着巻きつき性の悪化、低温定着性の悪化、OHT 透明性の悪化等の弊害が発生する。

【0097】

また、離型剤の重量平均分子量／数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 1.5 以下であると、離型剤の DSC 吸熱曲線の極大ピークがよりシャープになり、室温時のトナー粒子の機械的強度が向上し、定着時にはシャープな溶融特性を示すため好ましい。

【0098】

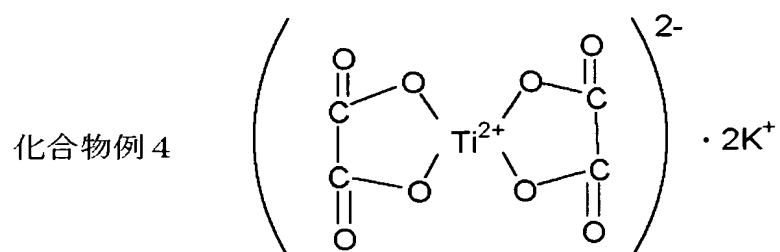
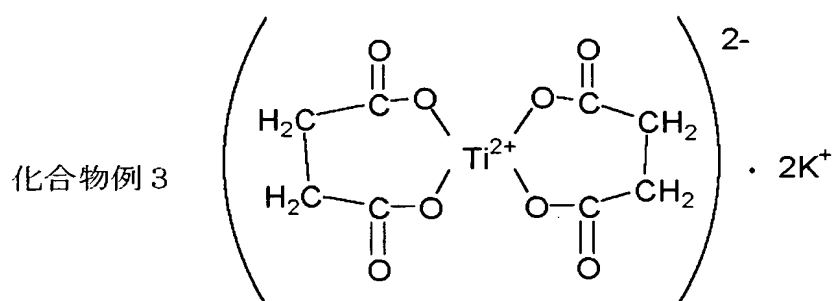
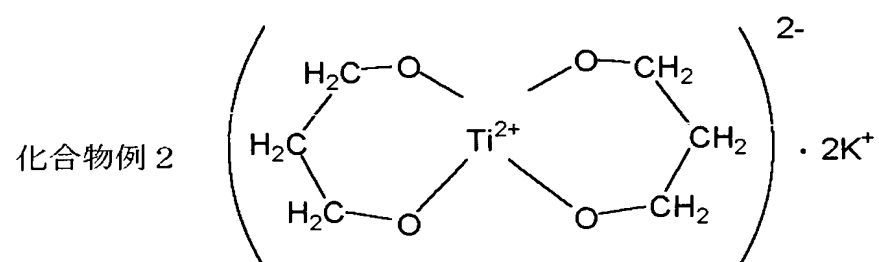
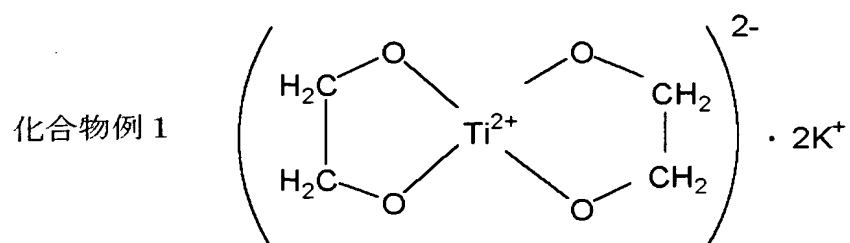
該離型剤の針入度は 15 度以下であることが好ましく、8 度以下であることが好ましい。針入度が 15 度を超える場合には、離型剤の吸熱ピークの半値幅が 15 度を超える場合と同様に、感光体や帯電部材、帯電付与部材を汚染しやすく、カブリや融着等の画像欠陥を生じ易い。

【0099】

以下に本発明に用いる Ti キレート化合物の具体例を示す。

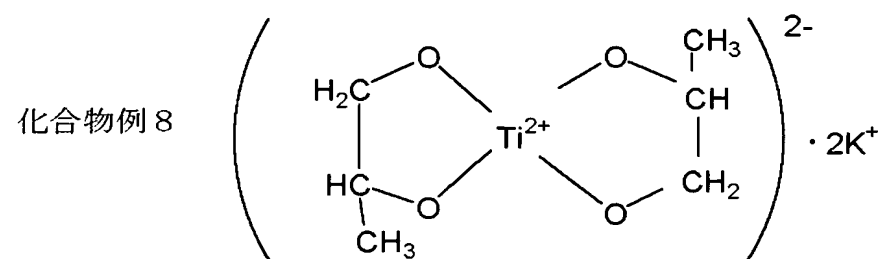
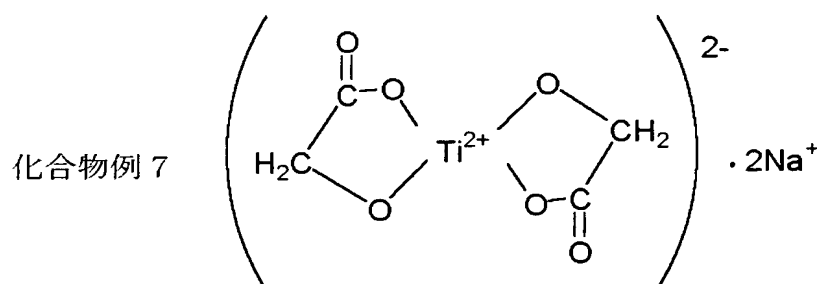
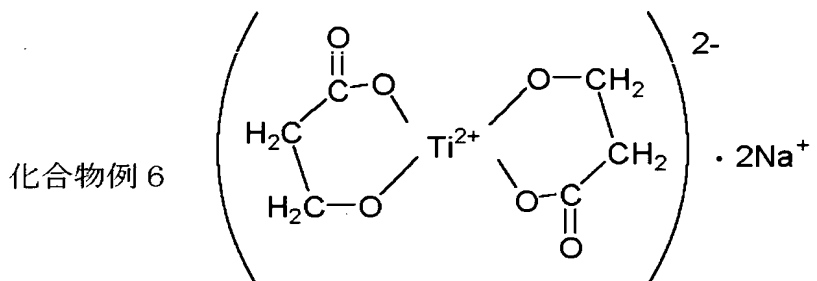
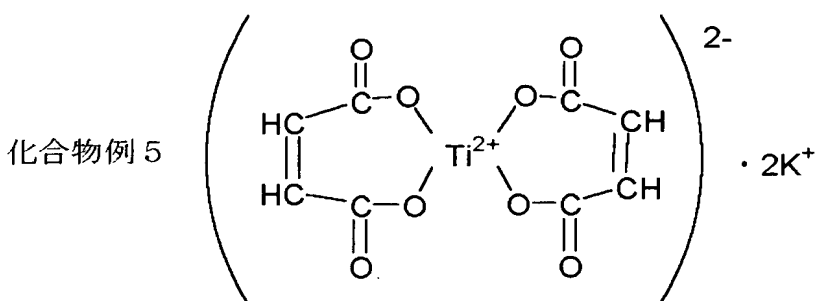
【0100】

【化 1 4】



【0 1 0 1】

【化 15】



【0102】

本発明で用いられる「ポリエステルユニット」とは、ポリエステルに由来する部分を意味し、ポリエステルユニットを構成する成分としては、具体的には、2価以上のアルコールモノマー成分と2価以上のカルボン酸、2価以上のカルボン酸無水物及び2価以上のカルボン酸エステル等の酸モノマー成分を意味する。

【0103】

本発明のトナーは、これらのポリエステルユニットを構成する成分を原料の一

部とし、縮重合された部分を有する樹脂を用いることを特徴とする。

【0104】

ポリエステルユニット成分である2価以上のアルコールモノマー成分として、具体的には、2価アルコールモノマー成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0105】

3価以上のアルコールモノマー成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0106】

2価以上のカルボン酸モノマー成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；

炭素数 6 ～ 18 のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。特に、反応性の高さからイソフタル酸が好ましく用いられる。

【0107】

また、その他のモノマーとしては、グリセリン、ソルビット、ソルビタン、さらには例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等の多価カルボン酸類等が挙げられる。

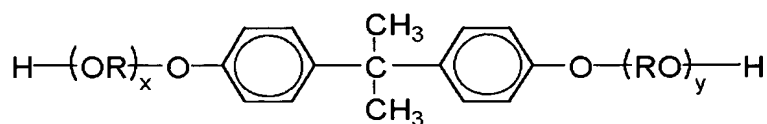
【0108】

それらの中でも、特に、下記一般式（1）で表されるビスフェノール誘導体を 2 価アルコールモノマー成分とし、2 価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸モノマー成分として、これらのポリエステルユニット成分で縮重合した樹脂が良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0109】

【化 16】

(1)



（式中、R はエチレン又はプロピレン基を示し、x, y はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ x + y の平均値は 2 ～ 10 である。）

【0110】

トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-

アクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体等のスチレン系共重合体；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は混合して使用される。

【0111】

結着樹脂の主成分としてはポリエステル樹脂及び／又はスチレンと他のビニルモノマーとの共重合体であるスチレン系共重合体が現像性、定着性の点で好ましい。

【0112】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ー２－エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルが挙げられる。これらビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0113】

上記スチレン系共重合体はジビニルベンゼン等の架橋剤で架橋されていることがトナーの定着温度領域を広げ、耐オフセット性を向上させる上で好ましい。

【0114】

本発明の水系中で製造されるトナー粒子の中で最も好適に用いられる懸濁重合を例示して、重合法によるトナー粒子の製造方法を説明する。重合性単量体、着色剤および離型剤、更に必要に応じた他の添加剤などをホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散させた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。重合開始剤は、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。

【0115】

本発明のトナーを重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t ert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン等のスチレン誘導體；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 i so- n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i so- n -ブチルアクリレート、 t ert-ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレート等のアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 i so- n -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 i so- n -ブチルメタクリレート、 t ert-ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エ

チルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレート等のメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトンが挙げられる。

【0116】

多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス（4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス（4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0117】

本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独で或いは、2種以上組み合わせて、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を

組み合わせて使用する。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0118】

上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。例えば、油溶性開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0119】

水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0120】

本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0121】

本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレン

グリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル; ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物; 及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0122】

本発明のトナーに用いられる着色剤は、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用いる事ができる。黒色着色剤としてはカーボンブラック、磁性体を主着色剤として用いる事ができ、下記色材を混合させて色味やトナー抵抗を調整することも良好な形態の一つである。

【0123】

イエロー着色剤としては、顔料系としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 138, 139, 147, 148, 150, 155, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191:1, 191, 192, 193, 199等が好適に用いられる。染料系としては、例えば、C. I. solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162, 163, C. I. disperse Yellow 42, 64, 201, 211などが挙げられる。このようなイエロー着色剤をトナーに含有させることにより、イエロートナーを得ることができる。

【0124】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48;

2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C. I. ピグメントバイオレッド19が特に好ましい。このようなマゼンタ着色剤をトナーに含有させることにより、マゼンタトナーを得ることができる。

【0125】

シアン着色剤としては、フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用される。このようなシアン着色剤をトナーに含有させることにより、シアントナーを得ることができる。

【0126】

上記ブラックトナー、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーを組み合わせるフルカラー画像を形成するフルカラートナーを得ることができる。

【0127】

これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し1～20質量部を添加して用いられる。

【0128】

本発明のトナーには、荷電制御剤を用いることが、トナーの帯電性を安定に保つために好ましい形態となる。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0129】

例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸、オキシカルボン酸及びダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0130】

さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。

【0131】

トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0132】

ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタンゲステン酸、りんモリブデン酸、りんタンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイド等のジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0133】

中でも、本発明の効果を十分に発揮するためには、含金属サリチル酸系化合物が良く、特にその金属がアルミニウムもしくはジルコニウムが良い。最も好ましい制御剤としては、サリチル酸アルミニウム化合物が好ましい。

【0134】

荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当たり0.01～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部使用するのが良い。

【0135】

本発明において、部材汚染を軽減させるために、滑剤を用いることも、好適な形態をとる。滑剤としては、フッ素系樹脂粉末（ポリフッ化ビニリデン、ポリテ

トラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)などが挙げられる。上記のうち、ポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

【0136】

本発明のトナーには、帯電安定性、現像性、流動性、部材付着抑制、耐久性向上のための無機微粒子を有する。

【0137】

上記無機微粒子のうちの荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化錫、チタニア、酸化亜鉛、シリカ、アルミナなど)・カーボンブラックなどが挙げられる。

【0138】

研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)が挙げられる。これらのうち、研磨剤としてはチタン酸ストロンチウムが好ましく用いられる。

【0139】

流動性付与剤としては、金属酸化物(シリカ、アルミナ、チタニアなど)、フッ化カーボンなどが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものがより好ましい。特に前述したようにシリカ、アルミナ、チタニアはトナーの流動性及び帯電性を良好に維持する点、かつ本発明のトナー粒子への吸着性能の高さといった点で好ましく、2種以上を併用することも良好な形態である。その中でも、本発明のTiキレート化合物との相性から少なくとも酸化チタンを含むことが最も好ましい。

【0140】

本発明におけるトナーに添加される無機微粉体の総添加量は、トナー粒子100質量部に対し0.5～4.5質量部が好ましく、0.8～3.5質量部がより好ましい。無機微粉体の総添加量が0.5質量部未満であると、トナーの流動性が不十分となり、帯電性の低下に伴うカブリ悪化、トナー飛散を招き本発明の効

果を十分に発揮し得ない。逆に、総添加量が4.5質量部超であると、トナー飛散、定着性の悪化、感光体融着、帯電付与部材汚染でのトナー帯電量低下等の弊害が生じる。

【0141】

上記無機微粒子として好ましく添加するチタニア、シリカ、アルミナはBET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $35 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内のものが良い。 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、トナー粒子の十分な流動性を確保する事が困難となる。逆に $400 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、連続通紙時においてトナー上の無機微粒子の存在状態の変化割合が大きくなり、トナー粒子の凝集度が低下する。また、本発明規定のTB-TAが60より大きいものとなりやすくなり、カブリ、飛散、カラー画像での色味変動等の弊害が生じやすくなる。

【0142】

上記流動性付与剤としての無機微粒子は、疎水性、帯電性、さらには転写性を向上させる目的で、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤を単独で或いは併せて用いることによって、処理されていることが好ましい。

【0143】

他の無機微粒子としては、ケーキング防止剤；酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤；現像性向上剤が挙げられる。これらの添加剤の添加量としては、トナー100質量部に対して0.01～2質量部が好ましく、より好ましくは0.1～1質量部である。

【0144】

また、トナー粒子の形状は球形に近いことが好ましく、具体的にはトナー粒子の形状係数は、SF-1が100～150、より好ましくは100～140、さらに好ましくは100～130の範囲である。また、SF-2が100～140、より好ましくは100～130、さらに好ましくは100～120の範囲内である。

【0145】

トナーの形状係数 $SF-1$ が 150 を超える場合または $SF-2$ が 140 を超える場合には、トナーの転写効率の低下、トナーの再転写の増大、潜像担持体表面の磨耗量の増大が生じ易くなり好ましくない。

【0146】

本発明のトナーを、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることも、本発明の好ましい形態の一つである。本発明に用いられるキャリアとしては、磁性材料、又は磁性材料と非磁性材料の混合物からなる芯材粒子を、樹脂及び／またはシラン化合物で被覆したキャリアであることが好ましい。ここで、芯材粒子に磁性体分散型樹脂キャリアを用いたキャリアが画像特性、長期耐久性の点で好ましい。特に、負帯電性のトナーと混合して用いられる場合には、アミノシラン化合物を含有する被覆層を芯材粒子に被覆させることが好ましい。なお、本発明の $10\mu m$ 以下の微粒径トナーは、キャリア粒子の表面を汚染し易い傾向にあるので、これを予防する為にも芯材粒子の表面を樹脂で被覆したキャリアが好ましい。

【0147】

表面を樹脂で被覆したキャリアは、高速機に適用した際の耐久性に於いても利点があり、トナーの電荷を制御するという点でも優れたものである。

【0148】

キャリアの表面を被覆する被覆層を形成するための樹脂としては、例えばフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、シリコン系化合物を好ましく用いることができる。

【0149】

キャリアの被覆層を形成するフッ素系樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン等のハロフルオロポリマー；ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとトリフルオロクロロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニルとフッ化ビニリデン

との共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ素化単量体とのターポリマーの共重合体等のフルオロターポリマーが好ましく用いられる。

【0150】

上記フッ素系樹脂の重量平均分子量は、50,000～400,000（より好ましくは100,000～250,000）であることが好ましい。

【0151】

キャリアの被覆層を形成する樹脂としては、上記フッ素系樹脂をそれぞれ単独で用いてもよいし、これらをブレンドしたものを用いてもよい。更には、上記フッ素樹脂に非フッ素系の重合体をブレンドして用いてもよい。

【0152】

非フッ素系の重合体としては、以下に挙げる様なモノマーの単重合体或いは共重合体を用いられる。

【0153】

スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メチキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシジエチレングリコール、メタクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ピロ

リドン、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸エチルモレホリン、ジアセトンアクリルアミド、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロペンテル、アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、アクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリル酸エチルモルホリン及びビニルピリジン等の1分子中に1個のビニル基を有するビニル系モノマー；ジビニルベンゼン；グリコールとメタクリル酸あるいはアクリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,5-ペンタジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスメタクリロキシエチルホスフェート、トリス（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオ

ールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、トリス（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアクリル酸のハーフエステル化物、ビスフェノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸或いはアクリル酸のハーフエステル化物、アクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアクリル酸のハーフエステル化物等の1分子中に2個以上のビニル基を有するビニル系モノマー；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル等のヒドロキシ基を有するビニル系モノマーを挙げることができる。

【0154】

これらのモノマーは、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等公知の方法で共重合される。これらの共重合体は、重量平均分子量が10,000～70,000であるものが好ましい。またこの共重合体をメラミンアルデヒド架橋、或いはイソシアネート架橋させてもよい。

【0155】

フッ素系樹脂と他の重合体との質量基準のブレンド比は、20～80：80～20が好ましく、特に40～60：60～40が好ましい。

【0156】

キャリアの被覆層を形成するためのシリコン系樹脂またはシリコン系化合物としては、ジメチルポリシロキサン、フェニルメチルポリシロキサン等のポリシロキサンが用いられる。またアルキド変性シリコン、エポキシ変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、ウレタン変性シリコン、アクリル変性シリ

コーン等の変性シリコーン樹脂も使用可能である。変性の形態としては、ブロック共重合体、グラフト共重合体、くし形グラフト共重合体が挙げられる。

【0157】

芯材粒子表面への被覆層の塗布に際しては、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂又はシリコーン系化合物（固形メチルシリコーンワニス、固形フェニルシリコーンワニス、固形メチルフェニルシリコーンワニス、固形エチルシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス等、シリコーン樹脂）をワニス状にしておいて磁性粒子をその内へ分散させる方法、或いは、ワニスを磁性粒子に噴霧する方法がとられる。

【0158】

上記被覆層の樹脂の処理量は、被覆材の成膜性や耐久性の観点から、キャリア芯材に対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）であることが好ましい。

【0159】

本発明に用いられるキャリアの体積平均粒径は25～55 μm （好ましくは30～50 μm ）であることが小粒径トナーとのマッチングにおいて好ましい。キャリアの体積平均粒径が25 μm 未満では、現像工程において、キャリアがトナーと共に潜像保持体上に現像され易くなり、潜像保持体やクリーニングブレードを傷つけ易くなる。一方、キャリアの体積平均粒径が55 μm より大きいと、キャリアのトナー保持能力が低下し、ベタ画像が不均一となり、トナー飛散、カブリ等も発生し易くなる。

【0160】

本発明においては、トナー濃度が3～12質量%（より好ましくは5～10質量%）となるように、キャリアとトナーとを混合することが画像濃度、画像特性を良好に満足させる上で好ましい。

【0161】

本発明において、キャリアの比抵抗は $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。キャリアの比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、潜像担持体表面へのキャ

リア付着を起こし易く、潜像担持体に傷を生じさせたり、直接紙上に転写されたりして画像欠陥を起こし易くなる。さらに、現像バイアスがキャリアを介してリークし、潜像担持体上に描かれた静電潜像を乱してしまうことがある。

【0162】

また、キャリアの比抵抗が $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたトナーへの帯電付与ができなくなることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、現像器の内壁等の物質と帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。

【0163】

キャリアの磁気特性は、 $1000/4\pi$ (kA/m) での磁化の強さが30～60 (Am²/kg)、より好ましくは35～55 (Am²/kg) の低磁気力であることが良い。

【0164】

キャリアの磁化の強さが60 (Am²/kg) を超えると、現像剤担持体上の規制ブレード部での剤圧縮が強まり、本発明のトナーを用いた場合においても、離型剤によるキャリアのスペントが生じる。このため、スリーブ上のキャリア搬送性悪化によるコート不良や、トナーへの帯電付与性能低下による耐久後半のカブリ、トナー飛散等を生じることがある。また、キャリア粒径にも関係するが、現像極での現像スリーブ上に形成される磁気ブラシの密度が減少し、穂長が長くなり、かつ剛直化してしまうためコピー画像上に掃き目ムラが生じやすい。

【0165】

キャリアの磁化の強さが30 (Am²/kg) 未満では、キャリア微粉を除去してもキャリアの磁気力が低下し、キャリア付着が生じやすく、トナー搬送性が低下し易い。

【0166】

キャリアの見かけ密度は2.3 g/cm³以下であることが好ましく、2.1

g/cm^3 以下であることがより好ましい。見かけ密度が $2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ より大きいと、現像器内での離型剤によるキャリアのスぺントが生じ、現像スリーブ上のキャリア搬送性悪化によるコート不良や、トナーへの帯電付与性能低下による耐久後半のカブリ、トナー飛散等を生じる。

【0167】

キャリアの形状係数 $\text{SF}-1$ は $100 \sim 130$ であることが好ましく、 $100 \sim 120$ であることがより好ましい。 $\text{SF}-1$ が 130 より大きいと、キャリアへのトナー粒子又は無機微粉体による汚染が顕著となり、長期にわたる耐久的な使用におけるトナーへの帯電付与性能が低下し、トナー飛散、カブリ等の弊害を生じる。

【0168】

キャリアは、種々の上記物性を全て満足させる点からして、磁性体分散型樹脂キャリアが好ましい。

【0169】

以下、本発明に係る各種測定方法について説明する。

【0170】

(1) トナーの樹脂成分の分子量分布測定

トナーの樹脂成分の具体的なGPCの測定方法は以下の通りである。ソックスレー抽出器を用いて、予めトナーをトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去させる。次に、必要により、トナーに含有されるワックスは溶解するが、樹脂成分は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルムを加え十分洗浄を行う。その後、この洗浄を行ったトナー成分をTHF（テトラヒドロフラン）に溶解し、得られた溶液をポア径が $0.3 \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したものを測定サンプルとする。ウォーターズ社製150Cを用い、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結したカラム構成で、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用いて、上記サンプルの分子量分布を測定する。得られた分子量分布から重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）を算出する。

【0171】

(2) トナーのDSC吸熱曲線における吸熱ピーク温度及びその半値幅、ガラス転移温度の測定

A S T M D 3 4 1 8 - 8 2 に準拠して測定する。本発明においては、「D S C - 7」(パーキンエルマー社製)を用いる。装置検出部の温度補正にはインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定試料は、10mgの範囲内で正確に秤量する。測定サンプルをアルミニウム製パンに入れたものと、対照用にアルミニウム製パンのみのもの(空パン)をセットし、30~200℃の測定領域を昇温速度10℃/minで昇温した時に得られるDSC曲線から主体吸熱ピーク値を、本発明で用いる離型剤の吸熱ピーク値として求める。吸熱ピークの半値幅とは、吸熱ピークにおけるベースラインからピーク高さの2分の1に当たる部分の、吸熱チャートの温度幅である。なお、ワックス成分のみを測定する場合には、測定時と同一条件で昇温-高温を行って前履歴を取り除いた後に測定を開始する。また、トナー中に含まれた状態のワックス成分を測定する場合には、前履歴を取り除く操作を行わず、そのままの状態での測定を行う。

【0172】

(3) 離型剤の分子量測定

G P Cにより次の条件で測定する。

装置 : G P C - 1 5 0 C (ウォーターズ社製)

カラム : G M H - M T 3 0 c m 2 連 (東ソー社製)

温度 : 1 3 5 ℃

溶媒 : o - ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4ml注入

【0173】

以上の条件で測定する。試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、M a r k - H o u w i n k 粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出する。

【0 1 7 4】

(4) 水／メタノール濡れ性試験方法

(株) レスカ社製の粉体濡れ性試験機 W E T - 1 0 0 P を用い、下記の条件及び手順で測定したメタノール滴下透過率曲線を利用する。

【0 1 7 5】

先ず、メタノール／水混合溶媒（メタノール濃度 0 %）を 5 0 m l、フラスコに入れて透過率を測定する。このときの透過率を 1 0 0 %、全く光が透過しない状態を透過率 0 % として、透過率の測定を行う。即ち、測定時の透過光強度が、メタノール／水混合溶媒（メタノール濃度 0 %）を透過させた時の透過光強度の半分になった際のメタノール質量 % を本発明の T A, T B とする。

【0 1 7 6】

透過率の測定は以下の様にして行う。

【0 1 7 7】

メタノール／水混合溶媒（メタノール濃度 0 %）を 5 0 m l いれたビーカーに、マグネティックスターラーをいれる。そして、目開き 1 5 0 μ m のメッシュでふるったトナーまたはトナー粒子 0. 1 g を精秤し、それを上記フラスコに入れる。次に、攪拌速度 3 0 0 r p m（5 回転／秒）でマグネティックスターラーによって攪拌を開始し、この測定用サンプル液中に、ガラス管によって 1. 3 m l / m i n の添加速度でメタノールを連続的に加えながら波長 7 8 0 n m の光の透過率を測定し、メタノール滴下透過率曲線を作成する。この際に、メタノールを滴定溶媒としたのは、トナーに含有される染料、顔料、荷電制御剤等の溶出の影響が少なく、トナーの表面状態をより正確に観察できるためである。

【0 1 7 8】

尚、この測定において、ビーカーとしては、直径 5 c m のガラス製のものを用い、マグネティックスターラーとしては、長さ 2 5 m m、最大径 8 m m の紡錘形でありテフロン（登録商標）コーティングを施されたものを用いた。

【0 1 7 9】

(5) 離型剤の針入度の測定

離型剤の針入度は J I S K 2 2 3 5 に準拠し測定する。測定温度は 2 5 $^{\circ}$ C と

する。

【0180】

(6) トナーのメルトインデックス (MI) の測定

JIS K7210記載の装置を用いて、手動切り取り法で測定を行った。測定条件は、測定温度: 135℃、荷重: 1.75 kg、試料充填量: 5~10 g とする。なお、測定値は10分値に換算する。

【0181】

(7) トナーの重量平均粒径 (D4) 及びトナーの粒度分布の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンタ T A - I I あるいはコールターマルチサイザー I I (コールター社製) を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー I I (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェース (日科機製) 及び P C 9 8 0 1 パーソナルコンピューター (NEC 製) を接続して測定を行う。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl 水溶液を調製する。例えば、I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5 ml 加え、更に測定試料を 2~20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして 100 μ m アパーチャーを用いて、粒径が 2 μ m 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出する。これらの値を用いて、重量基準 (各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする) の重量平均粒径 (D4)、粒径が 4.0 μ m 以下のトナーの個数% 及び粒径が 12.7 μ m 以上のトナーの体積% を求める。

【0182】

(8) トナー及び結着樹脂の酸価及び水酸基価の測定

〈酸価〉

酸価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0183】

(A) 試薬

(a) 溶剤は、エチルエーテル－エチルアルコール混液（1 + 1 または 2 + 1）またはベンゼン－エチルアルコール混液（1 + 1 または 2 + 1）を用い、これらの溶液は使用直前にフェノールフタレインを指示薬として 0.1 mol / リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液で中和しておく。

【0184】

(b) フェノールフタレイン溶液：フェノールフタレイン 1 g をエチルアルコール（95 vol %）100 ml に溶かす。

【0185】

(c) 0.1 mol / リットル水酸化カリウム－エチルアルコール溶液：水酸化カリウム 7.0 g をできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール（95 vol %）を加えて 1 リットルとし、2～3 日放置後ろ過する。標定は J I S K 8006（試薬の含量試験中滴定に関する基本事項）に準じて行う。

【0186】

(B) 操作：試料（トナーまたは結着樹脂）1～20 g を正しくはかりとり、これに溶剤 100 ml と、指示薬としてフェノールフタレイン溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水浴上で加温して溶かす。冷却後これを 0.1 mol / リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が 30 秒間続いたときを中和の終点とする。

【0187】

(C) 計算式 次式によって酸価を算出する。

【0188】

【数1】

$$A = \frac{B \times f \times 5.611}{S}$$

【0189】

ここで、

A：酸価（mg KOH / g）

B：0.1 mol / リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量（m

1)

f: 0.1 mol / リットル水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S: 試料 (g)

【0190】

〈水酸基価〉

水酸基価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0191】

(A) 試薬

(a) アセチル化試薬: 無水酢酸 25 g をメスフラスコ 100 ml に入れ、ピリジンを加えて全量を 100 ml にし、十分に振りまぜる。アセチル化試薬は、湿気、炭酸ガスおよび酸の蒸気に触れないようにし、褐色びんに保存する。

【0192】

(b) フェノールフタレイン溶液 フェノールフタレイン 1 g をエチルアルコール (95 vol %) 100 ml に溶かす。

【0193】

(c) N/2 水酸化カリウム-エチルアルコール溶液 水酸化カリウム 35 g をできるだけ少量の水に溶かし、エチルアルコール (95 vol %) を加えて 1 リットルとし、2~3 日間放置後ろ過する。標定は JIS K 8006 によって行う。

【0194】

(B) 操作: 試料 0.5~2.0 g を丸底フラスコに正しくはかりとり、これにアセチル化試薬 5 ml を正しく加える。フラスコの口に小さな漏斗をかけ、95~100℃のグリセリン浴中に底部約 1 cm を浸して加熱する。このときフラスコの首が浴の熱を受けて温度の上がるのを防ぐために、中に丸い穴をあけた厚紙の円盤をフラスコの首の付根にかぶせる。1 時間後フラスコを浴から取り出し、放冷後漏斗から水 1 ml を加えて振り動かして無水酢酸を分解する。さらに分解を完全にするため、再びフラスコをグリセリン浴中で 10 分間加熱し、放冷後エチルアルコール 5 ml で漏斗およびフラスコの壁を洗い、フェノールフタレイ

ン溶液を指示薬としてN／2水酸化カリウムエチルアルコール溶液で滴定する。
なお、本試験と並行して空試験を行う。

【0195】

(C) 計算式 次式によって水酸基価を算出する。

【0196】

【数2】

$$A = \frac{(B - C) \times f \times 28.05}{S} + D$$

【0197】

ここで、

A：水酸基価

B：空試験のN／2水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

C：本試験のN／2水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)

f：N／2水酸化カリウムエチルアルコール溶液のファクター

S：試料 (g)

D：酸価

【0198】

(9) トナー及びキャリアの形状係数 (SF-1、SF-2) の測定

日立製作所FE-SEM (S-800) を用い、拡大倍率3000倍でトナー像を無作為に100個サンプリングし、その画像情報をニレコ社製画像解析装置 (Luzex 3) にインターフェースを介して導入し、解析を行い、下式より算出して得られた値と定義している。

$$SF-1 = \{ (MXLNG)^2 / AREA \} \times (\pi / 4) \times 100$$

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (\pi / 4) \times 100$$

(MXLNG：絶対最大長、AREA：トナー投影面積、PERI：周長)

【0199】

形状係数SF-1は球形度合いを示し、100から大きくなるにつれて球形から徐々に不定形となる。SF-2は凹凸度合いを示し、100から大きくなるに

つれてトナーの表面の凹凸が顕著になる。

【0200】

(10) キャリアの粒径の測定

キャリア粒径測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置（ヘロス＜HELLOS＞）を用いて、フィードエア圧力 3 bar、吸引圧力 0.1 bar の条件で測定する。尚、キャリアの平均粒径とはキャリア粒子の体積基準による 50% 粒径を示す。

【0201】

(11) キャリアの磁気特性の測定

キャリアの磁気特性の測定は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 BHV-35 を用いて行った。測定に際して、 $1000/4\pi$ (kA/m) の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアを円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の重量を測定して、磁化の強さ (Am^2/kg) を求めた。

【0202】

現像剤からキャリア物性を測定する場合は、コンタミノン N（界面活性剤）が 1% 含まれるイオン交換水にて現像剤を洗浄してトナーとキャリアを分離した後、上記測定を行う。

【0203】

(12) キャリアの比抵抗測定方法：

キャリアの比抵抗の測定は、真空理工（株）社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定した。測定条件は、23℃、相対湿度 60% の条件下に 24 時間以上放置したキャリアを直径 20 mm (0.283 cm^2) の測定セル中にいれ、 120 g/cm^2 の荷重電極で挟み、セルの厚みを 2 mm とし、印加電圧を 500 V で測定した。

【0204】

(13) キャリアの見かけ密度測定方法

JIS-Z02504 に従って行う。

【 0 2 0 5 】**〈 本発明の画像形成方法 〉**

以下、本発明の画像形成方法について詳述する。

【 0 2 0 6 】

上述したように、本発明の画像形成方法は、上記本発明のトナーを用いて画像形成を行うものであり、感光体表面を帯電させる帯電工程と；帯電された感光体表面に静電潜像を形成する潜像形成工程と；現像ユニット中のトナーを含む現像剤を担持する現像剤担持体と、静電潜像を担持する感光体との間の電界の作用により、静電潜像にトナーを供給し静電潜像を可視化することによりトナー像を形成する現像工程と；トナー像を、中間転写体を介してまたは介さずに、転写材上に転写する転写工程と；定着体とこの定着体に押圧された加圧体とにより形成されるニップ部に、前記転写材を通過させて、前記トナー像を前記転写材に加熱接触圧着させる定着工程とを有する画像形成方法である。

【 0 2 0 7 】

本発明のトナーはキヤノン製の、I R 6 0 0 0、I R 3 0 0 0等の白黒複写機、L B P 7 2 0、L B P 9 5 0等のレーザービームプリンター、これらの二成分改造機、L B P 2 0 4 0、L B P 2 8 1 0、L B P 2 7 1 0、L B P 2 4 1 0、C L C 5 0 0、C L C 7 0 0、C L C 1 0 0 0、C P 2 1 5 0、C P 6 6 0、I R C 3 2 0 0等のフルカラー機に好ましく用いることができる。

【 0 2 0 8 】

本発明のトナーを用いた本発明の画像形成方法の好適な一例を図面を参照しながら以下に説明する。図 1 は、本発明の画像形成方法を適用した画像形成装置の一例を示す部分的模式図である。詳細は後述するが、この画像形成装置は、静電潜像を担持する感光体としての感光ドラム 1 と、この感光ドラム 1 表面を帯電させる帯電手段 2 と、帯電された感光ドラム 1 表面に静電潜像を形成する図示せぬ報書き込み手段 2 4 と、感光ドラム 1 表面に形成された静電潜像をトナーにより可視化して、トナー像を形成する現像する現像装置 4 と、現像装置 4 により形成されたトナー像を転写材 2 5 に転写する転写手段としての転写ブレード 2 7 とを有している。

【0209】

本発明のトナーを使用する現像方法として、例えば図1に示すような二成分現像手段を用いて現像を行うことができる。本発明においては、現像工程は直流成分に交流成分を重畳させた電圧を現像剤担持体に印加することによって、現像剤担持体と感光体表面との間に振動電界を形成して現像を行う工程であることが好ましい。具体的には、図1に示すように、現像剤担持体に交番電圧を印加し、現像剤担持体上にキャリアによって形成された磁気ブラシが潜像担持体である感光体に接触した状態で現像を行うことが好ましい。

【0210】

現像剤担持体（現像スリーブ）11と感光ドラム1の距離（S-D間距離）Bは100～800 μ mであることが感光体へのキャリア付着防止及びドット再現性の向上の点から良好である。S-D間距離が100 μ mより狭いと感光体への現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、800 μ mを超えると磁極S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣るあるいは、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0211】

交番電界のピーク間の電圧は300～3000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは1000～7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形、断続的な交番重畳電界等種々選択して用いることができる。印加電圧が300Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、3000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0212】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよる

が 3 5 0 V 以下、より好ましくは 3 0 0 V 以下が良い。

【0 2 1 3】

コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように 1 0 0 ~ 5 0 0 V が好ましく用いられる。

【0 2 1 4】

周波数が 5 0 0 H z より低いと、プロセススピードにも関係するが、感光体に接触したトナーが現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。1 0 0 0 0 H z を超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0 2 1 5】

本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ 1 1 上の磁気ブラシの感光ドラム 1 との接触幅（現像ニップ C）を好ましくは 3 ~ 8 mm にすることである。現像ニップ C が 3 mm より狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8 mm より広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまうあるいは、キャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材としての規制ブレード 1 5 と現像スリーブ 1 1 との距離 A を調整するあるいは、現像スリーブ 1 1 と感光ドラム 1 との距離 B を調整することでニップ幅を適宜調整することができる。

【0 2 1 6】

本発明の画像形成方法は、特にハーフトーンを重視するような画像の出力において、本発明の現像剤および現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、トナーを介しての電荷注入の影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても微粉カットした粒度分布のシャープなトナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0 2 1 7】

さらに初期の高画質化と併せて、上述の二成分系現像剤を用いることで現像装置内でのトナーの帯電量変化が小さく、多数枚の複写においても画質低下のない

本発明の効果が十分に発揮できる。

【0218】

好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることにより、より引き締まった画像を呈することができる。

【0219】

図面を参照しながら、さらに本発明の画像形成方法について説明する。

【0220】

図1において、マグネットローラ21の有する磁力によって、搬送スリーブ22の表面に磁性粒子23よりなる磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを感光ドラム1の表面に接触させて感光ドラム1を帯電する。搬送スリーブ22には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。

【0221】

帯電された感光ドラム1に、図示されない潜像形成手段としての露光装置によりレーザー光24を照射することにより、デジタルな静電潜像を形成する。感光ドラム1上に形成された静電潜像は、マグネットローラ12を内包し、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスが印加されている現像スリーブ11に担持された現像剤19中のトナー19aによって現像される。

【0222】

現像装置4は、隔壁17により現像剤室R1、攪拌室R2に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュウ13、14が設置されている。攪拌室R2の上方には、補給用トナー18を収容したトナー貯蔵室R3が設置され、貯蔵室R3の下部には補給口20が設けられている。

【0223】

現像剤搬送スクリュウ13は回転することによって、現像剤室R1内の現像剤を攪拌しながら現像スリーブ11の長手方向に沿って一方向に搬送する。隔壁17には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュウ13によって現像剤室R1の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁17の開口を通過して攪拌室R2に送り込まれ、現像剤搬送スクリュウ14に受け渡される。

スクリー 14 の回転方向はスクリー 13 と逆で、攪拌室 R2 内の現像剤、現像剤室 R1 から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室 R3 から補給されたトナーを攪拌、混合しながら、スクリー 13 とは逆方向に攪拌室 R2 内を搬送し、隔壁 17 の他方の開口を通して現像剤室 R1 に送り込む。

【0224】

感光ドラム 1 上に形成された静電潜像を現像するには、現像剤室 R1 内の現像剤 19 がマグネトロローラ 12 の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ 11 の表面に担持される。現像スリーブ 11 上に担持された現像剤は、現像スリーブ 11 の回転にともない規制ブレード 15 に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ 11 と感光ドラム 1 とが対向した現像領域に至る。マグネトロローラ 12 の現像領域に対応した部位には、磁極（現像極）N1 が位置しており、現像極 N1 が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光ドラム 1 に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ 11 の表面に付着しているトナーが、感光ドラム 1 上の静電荷像の領域に転移して付着し、静電潜像が現像されてトナー像が形成される。

【0225】

現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ 11 の回転にともない現像装置 4 内に戻され、磁極 S1、S2 間の反撥磁界により現像スリーブ 11 から剥ぎ取られ、現像剤室 R1 および攪拌室 R2 内に落下して回収される。

【0226】

上記の現像工程により現像装置 4 内の現像剤 19 の T/C 比（トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度）が減ったら、トナー貯蔵室 R3 から補給用トナー 18 が現像で消費された量に見あった量で攪拌室 R2 に補給され、現像剤 19 の T/C が所定量に保たれる。その容器 4 内の現像剤 19 の T/C 比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサを使用する。該トナー濃度検知センサは、図示されないコイルを内部に有している。

【0227】

現像スリーブ11の下方に配置され、現像スリーブ11上の現像剤19の層厚を規制する規制ブレード15は、アルミニウム又はSUS316のような非磁性材料で作製される非磁性ブレードである。その端部と現像スリーブ11面との距離は150～1000 μ m、好ましくは250～900 μ mである。この距離が150 μ mより小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレード詰り）を防止するためにはこの距離は250 μ m以上が好ましい。1000 μ mより大きいと現像スリーブ11上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光ドラム1への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード15による現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

【0228】

また、現像されたトナー画像は、搬送されてくる転写材（記録材）25上へ、バイアス印加手段26により転写バイアスが印加されている転写手段である転写ブレード27により転写され、転写材上に転写されたトナー画像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帯電工程において、帯電状態が調整され、現像時に回収される。

【0229】

また、図10を参照しながら帯電量制御工程を有した本発明の画像形成方法の一例に関して説明する。

【0230】

図10に示すように、帯電ローラー2に電源S1から所定の帯電バイアスが印加され、感光ドラムを帯電させる。この時、バイアス電圧は直流電圧（Vdc）と交流電圧（Vac）とを重畳した振動電圧が良い。その後、レーザー系3により像露光を行い、潜像を形成する。

【0231】

この潜像に対し、現像スリーブ 4 b は、感光ドラム 1 に近接させて対向配設してある。この感光ドラム 1 と現像スリーブ 4 b との対向部が現像部 c である。現像スリーブ 4 b は、現像部 c において感光ドラム 1 の進行方向とは逆方向に回転駆動される事が好ましい。この現像スリーブ 4 b の外周面に、該スリーブ内のマグネットローラ 4 c の磁力により現像容器 4 a 内の二成分現像剤 4 e の一部が磁気ブラシ層として吸着保持され、該スリーブの回転に伴い回転搬送され、現像剤コーティングブレード 4 d により所定の薄層に整層され、現像部 c において感光ドラム 1 の面に対して接触して感光ドラム面を適度に摺擦する。

【0232】

現像スリーブ 4 b には電源 S 2 から所定の現像バイアスが印加される。本例において、現像スリーブ 4 b に対する現像バイアス電圧は直流電圧 (V d c) と交流電圧 (V a c) とを重畳した振動電圧である。これにより、感光ドラムの潜像に対し、現像剤 4 e 中のトナーにより現像される。現像されたトナーは、転写ローラー 5 によって転写部 d にて転写材あるいは中間転写体等に転写される。感光ドラムに残留したトナーは、次の帯電量制御工程を経る。つまり電源 S 4 から所定の電圧が印加された帯電量制御部材 7 上のブラシ接触部 e に、感光ドラム上の残留トナーが接触することで正規極性に調整される。負帯電トナーの場合、負の電圧が感光ドラムに印加され、正帯電トナーの場合、正の電圧が感光ドラムに印加される。このような工程を経ることで、クリーナーレスシステムの場合、現像時に転写残トナーが良好に回収されるものとなる。また、図 10 には明示していないが、転写工程と帯電量制御工程の間に、感光ドラムの残存電荷を除去し、ドラムゴーストを改善する目的で、帯電量制御工程と同様の部材を用い、帯電工程で印加される反対極性の電位差を感光ドラムに与えることも有効な手段である。

【0233】

図 3 は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。

【0234】

フルカラー画像形成装置本体には、第 1 画像形成ユニット P a、第 2 画像形成ユニット P b、第 3 画像形成ユニット P c 及び第 4 画像形成ユニット P d が併設

され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0235】

画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0236】

第1の画像形成ユニットPaは、静電潜像担持体である感光体としての直径30mmの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転し移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、直径16mmのスリーブの表面に形成された磁気ブラシが感光ドラム61aの表面に接触するように配置されている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム61aに静電潜像を形成するためのレーザー光であり、図示されていない露光装置により照射される。63aは、感光体ドラム61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像装置でありカラートナーを保持している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材（記録材）の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0237】

第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって感光体ドラム61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電荷像を形成し、現像装置63aで静電潜像をカラートナーにて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体ドラム61aと転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0238】

現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサ

85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー65aが補給される。
なお、トナー濃度検知センサ85は図示されないコイルを内部に有している。

【0239】

本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdといった4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシアントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、トナー各色毎に設けられた感光体上に画像を形成し、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行われる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器69によって転写材担持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトなどの搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0240】

定着器70は、一对の直径40mmの定着ローラー71と直径30mmの加圧ローラー72を有し、定着ローラー71は、内部に加熱手段75及び76を有している。

【0241】

転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器70の定着ローラー71と加圧ローラー72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0242】

図3において、転写材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラーによって矢印e方向に移動するものである。79は、転写ベルトクリーニング装置であり、81はベルト従動ローラーであり、82はベルト除電器である。83は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体68に搬送するための一对のレジストローラである。

【0243】

転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えて、転写ローラーを当接して、転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0244】

さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0245】

しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

【0246】

次に、図4を参照しながら本発明における他の画像形成方法の一例を説明する。

【0247】

図4は、本発明の画像形成方法を実施可能な画像形成装置の例を示す概略構成図である。

【0248】

この画像形成装置は、フルカラー複写機に構成されている。フルカラー複写機は、図4に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部35、下部にデジタルカラー画像プリンタ部36を有する。

【0249】

画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0250】

画像プリンタ部において、静電潜像担持体である感光体としての感光ドラム1

は、例えば有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム 1 の周りには、前露光ランプ 1 1、一次帯電部材としてのコロナ帯電器 2、潜像形成手段としてのレーザー露光光学系 3、電位センサ 1 2、色の異なる 4 個の現像器 4 Y、4 C、4 M、4 K、ドラム上光量検知手段 1 3、転写装置 5 A およびクリーニング器 6 が配置されている。

【0251】

レーザー露光光学系 3 において、リーダ部からの画像信号は、レーザー出力部（図示せず）にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザー光がポリゴンミラー 3 a で反射され、レンズ 3 b およびミラー 3 c を介して、感光ドラム 1 の面上に投影される。

【0252】

プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム 1 を矢印方向に回転させ、前露光ランプ 1 1 で除電した後に感光ドラム 1 を帯電器 2 により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像 E を照射し、感光ドラム 1 上に潜像を形成する。

【0253】

次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム 1 上の潜像を現像し、感光ドラム 1 上に樹脂を基体とした負帯電性トナーによる可視像、すなわちトナー像を形成する。現像器 4 Y、4 C、4 M、4 K は、それぞれの偏心カム 2 4 Y、2 4 C、2 4 M、2 4 K の動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム 1 に接近して、現像を行う。

【0254】

転写装置 5 A は、転写ドラム 5、転写帯電器 5 b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器 5 c およびこれと対向する吸着ローラー 5 g、そして内側帯電器 5 d、外側帯電器 5 e、分離帯電器 5 h を有している。転写ドラム 5 は、回転駆動可能に軸支され、その周囲の開口域に記録材（転写材）を担持する記録材担持体である転写シート 5 f が、円筒状に一体的に調節されている。転写シート 5 f にはポリカーボネートフィルムなどが使用される。

【0255】

記録材は、記録材カセット 7 a、7 b または 7 c から記録材搬送系を通して転

写ドラム 5 に搬送され、その転写シート 5 f 上に担持される。転写ドラム 5 上に担持された記録材は、転写ドラム 5 の回転にともない感光ドラム 1 と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器 5 b の作用により、記録材上に感光ドラム 1 上のトナー像が転写される。

【0256】

上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（K）について繰り返し、転写ドラム 5 上の記録材上に 4 色のトナー像を重ねて転写したカラー画像が得られる。

【0257】

片面の画像形成の場合は、このようにして 4 色のトナー像を転写された記録材が、分離爪 8 a、分離押上げコロ 8 b および分離帯電器 5 h の作用により、転写ドラム 5 から分離して加熱定着装置 9 に送られる。この加熱定着装置 9 は、内部に加熱手段を有する加熱定着ローラー 9 a と加圧ローラー 9 b によって構成されている。加熱部材としてのこの加熱定着ローラー 9 a と加圧ローラー 9 b の圧接部を記録材が通過することにより記録材上に担持されているフルカラー画像が記録材に定着される。すなわち、この定着工程によりトナーの混色、発色および記録材への固定が行われて、フルカラーの永久像とされたのちトレイ 10 に排紙され、1 枚のフルカラー複写が終了する。他方、感光ドラム 1 は、表面の残留トナーをクリーニング器 6 で清掃して除去された後、再度、画像形成工程に供せられる。

【0258】

本発明の画像形成方法においては、潜像担持体に形成された静電潜像上に現像されたトナー像を、中間転写体を介して記録材に転写することも可能である。

【0259】

すなわち、この画像形成方法は、静電荷像担持体に形成された静電潜像を現像することによって形成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0260】

図 5 を参照しながら、中間転写体を用いた画像形成方法の一例を具体的に説明

する。

【0261】

図5に示す装置システムにおいて、シアン現像器54-1、マゼンタ現像器54-2、イエロー現像器54-3、ブラック現像器54-4に、それぞれシアントナーを有するシアン現像剤、マゼンタトナーを有するマゼンタ現像剤、イエロートナーを有するイエロー現像剤及びブラックトナーを有するブラック現像剤が導入されている。レーザー光等の潜像形成手段53によって潜像保持体としての感光体51上に静電潜像が形成される。磁気ブラシ現像方式、非磁性一成分現像方式又は磁性ジャンピング現像方式等の現像方式によって、感光体51に形成された静電潜像をこれらの現像剤によって現像し、各色トナー像が感光体51に形成される。感光体51は導電性基体51b及び導電性基体51b上に形成されたアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコン等の光導電絶縁物質層51aを持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転する。感光体51としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0262】

有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層とを成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0263】

有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂がクリーニング性の点で良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0264】

帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体51とは非接触タイプの方式と、ローラー等の接触帯電部材を用いる接触タイプの方式があり、いずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す

ような接触方式のものが好ましく用いられる。

【0265】

一次帯電部材としての帯電ローラー52は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラー52は、感光体51面に押圧力をもって圧接され、感光体51の回転に伴い従動回転する。

【0266】

帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧=0.5～5kVpp、交流周波数=50Hz～5kHz、直流電圧=±0.2～±5kVである。

【0267】

この他の接触帯電部材としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電部材は、高電圧が不必要になるあるいは、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0268】

接触帯電部材としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0269】

感光体上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写体55に転写される。中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層55aからなる。芯金55bは、プラスチックの表面に導電層（例えば導電性メッキ）を設けたものでも良い。

【0270】

中抵抗の弾性体層55aは、シリコーンゴム、フッ素樹脂ゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素等の導電

性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗値）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0271】

中間転写体 55 は、感光体 51 に対して並行に軸受けさせて感光体 51 の下面部に接触させて配設しており、感光体 51 と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0272】

感光体 51 の面に形成担持された第 1 色のトナー像が、感光体 51 と中間転写体 55 とが接する転写ニップ部を通過する過程で、中間転写体 55 に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体 55 の外面に対して順次に中間転写されていく。

【0273】

中間転写体 55 に転写されなかった感光体 51 上の転写残トナーは、感光体用クリーニング部材 58 によってクリーニングされ感光体用クリーニング容器 59 に回収される。

【0274】

転写手段 57 は中間転写体 55 に対して並行に軸受けされ、且つ中間転写体 55 の下面部に接触させて配設されている。この転写手段 57 は例えば転写ローラー又は転写ベルトであり、中間転写体 55 と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段 57 は直接中間転写体 55 と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体 55 と転写手段 57 との間に接触するように配置されても良い。

【0275】

転写ローラーの場合、中心の芯金 57b とその外周を形成した導電性弾性層 57a とを基本構成とするものである。

【0276】

中間転写体及び転写ローラーとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラーへの印加電圧が軽減でき、転

写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0277】

中間転写体及び転写ローラーの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラーの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラーの硬度が逆になると、転写ローラー側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0278】

転写手段57は中間転写体55と等速度或いは周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に、転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0279】

転写材56に転写されなかった中間転写体上の転写残トナーは、中間転写体用クリーニング部材60によってクリーニングされ中間転写体用クリーニング容器62に回収される。転写材56に転写されたトナー像は、加熱定着装置61により転写材56に定着される。

【0280】

転写ローラーの材質としては、帯電ローラーと同様のものを用いることができ、好ましい転写プロセス条件としては、ローラーの当接圧が2.94～490 N/m (3～500 g/cm)、より好ましくは19.6～294 N/mであり、直流電圧＝±0.2～±10 kVである。

【0281】

当接圧力としての線圧が2.94 N/m未満であると、転写材の搬送ずれや転

写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0282】

例えば転写ローラー57の導電性弾性層57bはポリウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエン三元重合体）の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素等の導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗値）を $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0283】

接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図6に示すような現像装置90を用い現像することが可能である。

【0284】

現像装置90は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤98（以下、単に「現像剤」と表記することがある）を収容する現像容器91、現像容器91に収納されている一成分現像剤98を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体92、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー95、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード96、現像容器91内の現像剤98を攪拌するための攪拌部材97を有している。

【0285】

現像剤担持体92としては、ローラー基体93上に、発泡シリコンゴム等の弾性を有するゴム又は樹脂等の弾性部材によって形成された弾性層94を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0286】

この弾性ローラー（92）は、潜像保持体である感光体としての感光体ドラム99の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤98により感光体に形成されている静電潜像を現像すると共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤98を回収する。

【0287】

本発明において、現像剤担持体92は実質的に感光体ドラム99の表面と接触

している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行われる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面との間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0288】

この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。周速比は100%以上がさらに好ましい。

【0289】

現像剤層厚規制部材96は、現像剤担持体92の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0290】

弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR等のゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼等の金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【 0 2 9 1 】

弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわみ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【 0 2 9 2 】

供給ローラー 9 5 はポリウレタンフォーム等の発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に 0 でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥ぎ取りも行っている。

【 0 2 9 3 】

現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び／又は交流の現像バイアスを印加して現像することが好ましい。

【 0 2 9 4 】

次に非接触ジャンピング現像方式について説明する。

【 0 2 9 5 】

非接触ジャンピング現像方式としては、非磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用いる現像方法が挙げられる。ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図 7 に示す概略構成図に基づいて説明する。

【 0 2 9 6 】

現像装置 1 7 0 は、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤 1 7 6（以下、単に「現像剤」と表記することがある）を収容する現像容器 1 7 1、現像容器 1 7 1 に収容されている一成分系非磁性現像剤 1 7 6 を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体 1 7 2、現像剤担持体 1 7 2 上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー 1 7 3、現像剤担持体 1 7 2 上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード 1 7 4、現像容器 1 7 1 内の一成分系非磁性現像剤 1 7 6 を攪拌するための攪拌部材 1 7 5 を有している。

【0297】

169は静電潜像保持体としての感光体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0298】

現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面に、ガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものや、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0299】

一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームのような発泡材より成っており、現像剤担持体172に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥ぎ取りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤176は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0300】

弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3～25 kg/m、好ましくは0.5～12 kg/mが有効である。当接圧力が0.3 kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が25 kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3～25 kg/mに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0301】

現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0302】

本発明において、現像剤層厚規制部材の材質としては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂等の有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維等のフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することも、現像剤層厚規制部材により適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができる。好ましい。

【0303】

この非磁性一成分現像方法において、弾性ブレード174により現像スリーブ172上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ172上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 β よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち、図7に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172と感光体169との間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ172上から感光体169への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0304】

次に定着工程を説明する。図8は本発明で好ましく用いられる定着装置の一例を示す模式的断面図であり、図9は図8の定着ローラーおよび加圧ローラーを示す斜視図である。

【0305】

定着装置は、定着体としての円筒状の定着ローラー 95 と、この定着ローラー 95 に押圧された加圧体としての加圧ローラー 96 と、定着ローラー 95 の表面温度を検知するための非接触型の温度検知手段としての非接触温度検知センサ 91 とを有する。定着ローラー 95 は、厚さ 2 mm の中空状アルミニウム芯金と、この芯金上に設けられた中間層としてのシリコーンゴム層と、該シリコーンゴム層の上に被覆された厚さ 20 μ m 程度の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 等のフッ素樹脂からなる表層を有している。また、定着ローラー 95 は、芯金内部に該定着ローラーを加熱するための発熱体としてのハロゲンヒーター 97 をさらに有している。一方、加圧ローラー 96 は、ステンレスの芯金と、この芯金上に設けられたシリコーンゴム層と、該シリコーンゴム層の上に被覆された厚さ 50 μ m 程度の PFA (テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂) チューブとを有している。非接触温度検知センサ 91 は、定着ローラー 95 に対向して配置されており、定着ローラー 95 から発せされる赤外線量を検知する赤外線吸収フィルムを具備している。

【0306】

定着ローラー 95 に加圧ローラー 96 が押圧されることにより形成されるニップ部に、転写工程においてトナー像が転写された転写材 92 が搬送体 98 によって通過されることにより、トナー 99 が転写材 92 に定着される。このとき、定着ローラー 95 において、転写材の通過する画像通紙域 93 (図中定着ローラー 95 の濃色部分) の温度が非接触温度検知センサによって検出され、検出された温度に対応する電気信号が制御装置 100 に入力される。この制御装置への入力信号に応じてハロゲンヒーター 97 への電流の ON-OFF が制御され、定着ローラー 95 の温度が一定温度 (本実施形態においては 190℃) に制御される。

【0307】

また、本発明のプロセス条件としては、通常の転写紙 (105 g/m²以下) を通紙する場合の定着速度が、白黒機の場合は 100~700 mm/s、フルカラー機の場合は 100~400 mm/s であることが好ましい。

【0308】

さらに、定着ニップの幅は 3~20 mm であることが好ましく、5~15 mm

であることがより好ましい。

【0309】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。「部」は「質量部」を意味する。

【0310】

(極性樹脂製造例1)

ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 3.65 mol、イソフタル酸 6.21 mol、無水トリメット酸 0.14 mol を測りとった。これら酸・アルコール 100 部と、前述の Ti キレート化合物 4 を 0.3 部、ガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220℃で反応させ、酸価が 12 になった時点で加熱を停止し徐々に冷却することで、ポリエステルユニット成分を有する樹脂 1 を得た。この樹脂は、水酸基価 20、Mw 1.2 万、Mn 5200、Tg : 65.7℃であった。

【0311】

(極性樹脂製造例2)

ビニル系共重合体として、スチレン 1.1 mol、2-エチルヘキシルアクリレート 0.14 mol、アクリル酸 0.1 mol、ジクミルパーオキサイド 0.05 mol を滴下ロートに入れる。また、ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2.3 mol、ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 2.8 mol、テレフタル酸 3.1 mol、イソフタル酸 1.6 mol、無水トリメリット酸 0.2 mol をはかりとり、これら 100 部と、前述の Ti キレート化合物 4 を 0.27 部、ガラス製 4 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、145℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤

を4時間かけて滴下した。次いで220℃に昇温を行い5時間の反応を行い、ポリエステルユニット成分を有する樹脂2を得た。この樹脂は、酸価11、水酸基価19、Mw7万、Mn5400、Tg:66.7℃であった。

【0312】

(極性樹脂製造例3)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2.75mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.0mol、イソフタル酸6.1mol、無水トリメット酸0.15molを測りとった。これら酸・アルコール100部と、0.27部のTiキレート化合物1(前述)をガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220℃で反応させ、酸価が13になった時点で加熱を停止し徐々に冷却することで、ポリエステルユニット成分を有する樹脂3を得た。この樹脂は、水酸基価20、Mw1.3万、Mn5300、Tg:65.9℃であった。

【0313】

(極性樹脂製造例4)

樹脂製造例3において、Tiキレート化合物1の代わりに、前述のTiキレート化合物3を使用する以外は同様にして、ポリエステルユニット成分を有する樹脂4を得た。該樹脂中のポリエステルユニット成分は100質量%である。この樹脂は、酸価13、水酸基価20、Mw1.2万、Mn5200、Tg:66.7℃であった。

【0314】

(極性樹脂製造例5)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2.61mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.74mol、フマル酸3.91mol、無水トリメット酸1.74molを測りとった。これら酸・アルコール100部と、0.3部のTiキレート化合物2(前述)をガラス製4リットルの4つ口フラス

コに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、235℃で5時間反応させ、ポリエステルユニット成分を有する樹脂5を得た。この樹脂は、酸価10、水酸基価18、 M_w 3.4万、 M_n 3200、 T_g : 64.7℃であった。

【0315】

(極性樹脂製造例6)

極性樹脂製造例1において、酸価が4になる時点で反応をとめる事以外は、同様にしてポリエステルユニット成分を有する極性樹脂6を得た。この樹脂は、水酸基価15、 M_w 1.9万、 M_n 6700、 T_g : 65.7℃であった。

【0316】

(極性樹脂製造例7)

極性樹脂製造例1において、酸価が22になる時点で反応をとめる事以外は、同様にしてポリエステルユニット成分を有する極性樹脂7を得た。この樹脂は、水酸基価28、 M_w 1.1万、 M_n 3700、 T_g : 66.3℃であった。

【0317】

(極性樹脂製造例8)

樹脂製造例3において、Tiキレート化合物1の代わりに、前述のTiキレート化合物3を0.15部及びTiキレート化合物4を0.15部使用する以外は同様にして、ポリエステルユニット成分を有する樹脂8を得た。該樹脂中のポリエステルユニット成分は100質量%である。この樹脂は、酸価12、水酸基価20、 M_w 1.2万、 M_n 5200、 T_g : 66.7℃であった。

【0318】

(極性樹脂比較製造例1)

樹脂製造例3において、Tiキレート化合物1の代わりに、テトラメチルチタネートを使用する以外は同様にして、ポリエステルユニット成分を有する比較樹脂1を得た。該樹脂中のポリエステルユニット成分は100質量%である。この樹脂は、酸価21、水酸基価29、 M_w 1.3万、 M_n 5200、 T_g : 65.7℃であった。

【0319】

(極性樹脂比較製造例 2)

樹脂製造例 3 において、Ti キレート化合物 1 の代わりに、ジブチルスズオキサイドを使用する以外は同様にして、ポリエステルユニット成分を有する比較樹脂 2 を得た。該樹脂中のポリエステルユニット成分は 100 質量%である。この樹脂は、酸価 21、水酸基価 29、 M_w 1.4 万、 M_n 5800、 T_g : 67.6℃であった。

【0320】

(極性樹脂比較製造例 3)

極性樹脂製造例 1 において、酸価が 1 になる時点で反応をとめる事以外は、同様にしてポリエステルユニット成分を有する比較樹脂 3 を得た。この樹脂は、水酸基価 9、 M_w 2.1 万、 M_n 7700、 T_g : 66.7℃であった。

【0321】

(極性樹脂比較製造例 4)

極性樹脂製造例 1 において、酸価が 38 になる時点で反応をとめる事以外は、同様にしてポリエステルユニット成分を有する比較樹脂 4 を得た。この樹脂は、水酸基価 42、 M_w 1.1 万、 M_n 3700、 T_g : 66.7℃であった。

【0322】

〈トナーの製造例 1〉

スチレン単量体 100 部に対して、シアン着色剤の銅フタロシアニン を 15 部、ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E101 (オリエント化学工業社製)〕を 2.0 部用意した。これらを、アトライターに導入し、1.25mm のジルコニアビーズを用いて 200 rpm にて 25℃で 180 分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液 1 を調製した。

【0323】

一方、イオン交換水 710 部に 0.1M- Na_3PO_4 水溶液 450 部を投入し 60℃に加温した後、1.0M- $CaCl_2$ 水溶液 67.7 部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0324】

次に、

- ・マスターバッチ分散液 1 53部
- ・スチレン単量体 12部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 35部
- ・エステルワックス 20部

(総炭素数: 34、半値幅: 4℃、DSC吸熱ピーク: 70℃、 M_w : 800、 M_n : 600、針入度: 6度)

- ・極性樹脂 1 7部
(M_w : 1.2万、 M_n : 5200、 T_g : 65.7℃、酸価: 12.0、水酸基価: 20)

- ・ジビニルベンゼン 0.075部

を60℃に加温し、攪拌して均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 3部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0325】

そして、前記水系媒体中をpH6に維持し、上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、反応容器に移し、水系媒体中をpH6に維持し、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、63℃に昇温し、5時間反応させた。さらに、過リン酸カリウム 1部を添加して80℃に昇温し、5時間反応させた。重合反応終了後、真空乾燥を十分に行った後、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、濾過、水洗、真空下で乾燥をし、多段分割式分級機にて分級してシアン色トナー粒子を得た。

【0326】

得られたシアントナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g であるシリコンオイル処理した疎水性シリカ1.2部と、比表面積が100 m^2/g であるイソブチルトリメトキシシラン処理したアナターゼ型酸化チタンを0.2部とをヘンシェルミキサーで外添した後、#400メッシュを具備したターボスクリーナーで粗粒を除去し、シアン色非磁性のトナーNo. 1を得た。このトナーの質量平均粒径は6.9 μm 、TA値は42、TB値は61

であった。得られたトナー No. 1 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0327】

〈トナーの製造例 2〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 2 に変更し、10 部添加する以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 2 を得た。得られたトナー No. 2 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0328】

〈トナーの製造例 3〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 3 に変更し、10 部添加する以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 3 を得た。得られたトナー No. 3 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0329】

〈トナーの製造例 4〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 4 に変更する以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 4 を得た。得られたトナー No. 4 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0330】

〈トナーの製造例 5〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 5 に変更しかつ添加部数を 23 部とし、離型剤を 20 部添加する以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 5 を得た。得られたトナー No. 5 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0331】

〈トナーの製造例 6〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 6 にする以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 6 を得た。得られたトナー No. 6 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0332】

〈トナーの製造例 7〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 7 にする以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 7 を得た。得られたトナー No. 7 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0333】

〈トナーの比較製造例 1～4〉

トナーの製造例 1 において、極性樹脂 1 の代わりに比較樹脂 1～4 を用い、離型剤としてエステルワックスの代わりにポリプロピレンワックス（半値幅：22℃、DSC 吸熱ピーク：129℃、 M_w ：1.7 万、 M_n ：1350、針入度：0.5 度）を 2.5 部添加し、無機微粉体をシリカのみ 0.9 質量%にすること以外は同様にして比較トナー No. 1～No. 4 を得た。得られた比較トナー No. 1～4 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0334】

〈トナーの比較製造例 5〉

トナーの製造例 1 において、極性樹脂として樹脂 6 を用い、0.1M-Na₃PO₄水溶液の使用量を 600 部、ホモミキサーの回転数を 13000 rpm とし、多段分割式分級機の分級条件をそれぞれ変更し、疎水性シリカを 1.1 部とした以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、質量平均粒径 3.4 μm（4 μm 以下：62.0 個数%、12.7 μm 以上：0 体積%）のシアン色比較トナー No. 5 を得た。得られた比較トナー No. 5 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0335】

〈トナーの比較製造例 6〉

トナーの製造例 1 において、極性樹脂として樹脂 7 を用い、0.1M-Na₃PO₄水溶液の使用量を 190 部、ホモミキサーの回転数を 4300 rpm とし、多段分割式分級機の分級条件をそれぞれ変更し、疎水性シリカを 0.7 部とした以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、質量平均粒径 10.9 μm（4 μm 以下：2.7 個数%、12.7 μm 以上：3.4 体積%）のシアン色比較トナー No. 6 を得た。得られた比較トナー No. 6 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0336】

〈トナーの比較製造例7〉

トナーの製造例15において、極性樹脂を用い無いこと以外は同様にしてシアン色比較トナーNo. 7を得た。得られた比較トナーNo. 7の組成を表3に、物性を表4に示す。

【0337】

〈トナーの製造例8〉

トナーの製造例6において、極性樹脂として樹脂6を用い、0.1M-Na₃PO₄水溶液の使用量を520部、ホモミキサーの回転数を11500rpmとし、多段分割式分級機の分級条件をそれぞれ変更し、疎水性シリカを1.5部、疎水性酸化チタンを0.3部とした以外は上記製造例6と同様の方法を用いて、質量平均粒径4.9μm（4μm以下：49.0個数%、12.7μm以上：0体積%）のシアン色トナーNo. 8を得た。得られたトナーNo. 8の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0338】

〈トナーの製造例9〉

トナーの製造例7において、極性樹脂として樹脂7を用い、疎水性シリカを0.7部、疎水性酸化チタンを0.1部とした以外は上記製造例7と同様の方法を用いて、質量平均粒径9.2μm（4μm以下：8.0個数%、12.7μm以上：2.1体積%）のシアン色トナーNo. 9を得た。得られたトナーNo. 9の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0339】

〈トナーの製造例10〉

トナーの製造例6において、添加するエステルワックスを40部とし、疎水性シリカを1.8部、疎水性酸化チタンを0.5部とした以外は上記製造例6と同様の方法を用いて、質量平均粒径6.7μmのシアン色トナーNo. 10を得た。得られたトナーNo. 10の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0340】

〈トナーの製造例11〉

トナーの製造例 9 において、添加するエステルワックスを 3 部とし、疎水性シリカを 1.2 部、疎水性酸化チタンを 0.2 部とした以外は上記製造例 9 と同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.8 \mu\text{m}$ のシアン色トナー No. 11 を得た。得られたトナー No. 11 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0341】

〈トナーの製造例 12〉

トナーの製造例 11 において、疎水性シリカを 1.5 部、疎水性酸化チタンを 0.3 部とした以外は上記製造例 11 と同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.7 \mu\text{m}$ のシアン色トナー No. 12 を得た。得られたトナー No. 12 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0342】

〈トナーの製造例 13〉

トナーの製造例 11 において、疎水性シリカを 1.8 部、疎水性酸化チタンを 0.4 部とした以外は上記製造例 11 と同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.8 \mu\text{m}$ のシアン色トナー No. 13 を得た。得られたトナー No. 13 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0343】

(磁性体 1 の製造)

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して 1.0～1.1 当量の苛性ソーダ溶液及び珪酸ソーダを混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0344】

水溶液の pH を 9 前後に維持しながら、空気を吹き込み、 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し 0.9～1.2 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、濾過して一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液の pH を約 6 に調製し、十分攪拌しながらシランカップリング剤（

$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を磁性酸化鉄に対し 1.2 部 (磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した) 添加し、カップリング処理を行った。次に、沈殿分離を用いた湿式分級法で分級を行うことにより微粒子成分を取り除き、得られた疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、磁性体 1 を得た。

【0345】

〈トナーの製造例 14〉

イオン交換水 710 部に 0.1M- Na_3PO_4 水溶液 450 部を投入し 60℃ に加温した後、1.0M- CaCl_2 水溶液 67.7 部を徐々に添加してリン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0346】

- ・ スチレン 77 部
- ・ n -ブチルアクリレート 23 部
- ・ エステルワックス 17 部

(総炭素数: 34、半値幅: 4℃、DSC 吸熱ピーク: 70℃、 M_w : 800、 M_n : 600、針入度: 6 度)

- ・ 極性樹脂 1 7 部
(M_w : 1.2 万、 M_n : 5200、 T_g : 65.7℃、酸価: 12.0、水酸基価: 20)

- ・ ジビニルベンゼン 0.075 部
- ・ ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 [ボントロン E101 (オリエント化学工業社製)] 1 部
- ・ 磁性体 1 100 部

を 60℃ に加温した前記水系媒体中に添加し、攪拌して均一に溶解、分散した。これに重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 3 部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。これ以外はトナー製造例 1 と同様にして、トナー粒子を得た。そのトナー粒子にトナー製造例 1 で用いた疎水性シリカ 1.2 部、疎水性酸化チタン 0.05 部を添加し、トナー No. 14 を得た。

【0347】

〈トナーの製造例 15〉

分散液 (A) の調製

極性樹脂 5 50 g

塩化メチレン 100 g

以上をボールミルにて混合し、溶解し、10%のポリエチレングリコール及び0.7%のカチオン性界面活性剤（花王（株）製：サニゾール B50）を含有する純水 155 g 中に分散し、ローターステータータイプのホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス）を用いて強く剪断力を印加して分散し、62℃に加熱して1時間保持し、分散液（A）を調製した。

【0348】

着色剤分散液 (B) の調製

銅フタロシアニン顔料 90 g

（BASF 社製：PV FAST BLUE）

アニオン性界面活性剤 5 g

（第一工業製薬（株）製：ネオゲン SC）

イオン交換水 200 g

ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物〔ボントロン E101（オリエント化学工業社製）〕 10 g

以上を混合し、溶解し、ローターステータータイプのホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス）を用いて10分間分散し、さらに超音波ホモジナイザーで5分間分散し、着色剤分散液（B）を調製した。

【0349】

離型剤分散液 (C) の調製

ポリプロピレンワックス（半値幅：22℃、DSC 吸熱ピーク：129℃、Mw：1.7万、Mn：1350、針入度：0.5度） 5 g

カチオン性界面活性剤 5 g

（花王（株）製：サニゾール B50）

イオン交換水 200 g

以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー（IKA 社製：ウルトラタラックス

T50)を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、離型剤分散液(C)を調製した。

【0350】

——凝集粒子の調製——

分散液(A)	200 g
着色剤分散液(B)	10 g
離型剤分散液(C)	10 g
カチオン性界面活性剤	2 g

(花王(株)製:サニゾールB50)

以上を丸型ステンレス製フラスコ中で、ホモジナイザー(IKA社製:ウルトララックスT50)を用いて混合し、分散した後、フラスコ内を攪拌しながら、加熱用オイルバスで48℃まで加熱した。48℃で30分間保持し、凝集粒子を得た。

【0351】

<第2工程>

——付着粒子の調製——

ここに、着色剤微粒子分散液としての着色剤分散液(B)を緩やかに5 g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を50℃に上げて30分間保持した。さらに温度を52℃に上げて1時間保持した。

【0352】

<第3工程>

その後、ここにアニオン性界面活性剤(第一工業製薬(株)製:ネオゲンSC)2 gを追加した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用い、攪拌を継続した。そして、110℃まで加熱し、3時間保持した。冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄して、静電荷像現像用トナー粒子を得た。それ以外は製造例1と同様にしてトナーNo. 15を得た。得られたトナーNo. 15の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0353】

<トナーの製造例16>

[混合工程]

下記組成をボールミルで24時間分散することにより、極性樹脂5を溶解したトナー組成物混合液200部を得た。

- ・ 極性樹脂5 85部
- ・ C. I. ピグメントブルー (15:3) 6.5部
- ・ ポリプロピレンワックス (半値幅: 22℃、DSC吸熱ピーク: 129℃、Mw: 1.7万、Mn: 1350、針入度: 0.5度) 7.5部
- ・ ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物 [ボントロンE101 (オリエント化学工業社製)] 1部
- ・ 酢酸エチル (溶媒) 100部

【0354】

[分散懸濁工程]

下記組成をボールミルで24時間分散することにより、カルボキシメチルセルロースを溶解し、水系媒体を得た。

- ・ 炭酸カルシウム (アクリル酸系共重合体で被覆) 20部
- ・ カルボキシメチルセルロース 0.5部
(商品名: セロゲンBS-H, 第一工業 (株) 製)
- ・ イオン交換水 99.5部

上記より得られた水系媒体1200gを、TKホモミキサーに入れ、回転羽根を周速度20m/secで撹拌しながら、前記トナー組成物混合液1000gを投入し、25℃一定に維持しながら1分間撹拌して懸濁液を得た。

【0355】

[溶媒除去工程]

分散懸濁工程で得られた懸濁液2200gをフルゾーン翼 (神鋼パンテック社製) により周速度45m/minで撹拌しながら、温度を40℃一定に保ち、ブロワーを用いて上記懸濁液面上の気相を強制更新し、溶媒除去を開始した。その際、溶媒除去開始から15分後に、イオン性物質として1%に希釈したアンモニア水75gを添加し、続いて溶媒除去開始から1時間後に該アンモニア水25gを添加し、続いて溶媒除去開始から2時間後に該アンモニア水25gを添加し、

最後に溶媒除去開始から3時間後に該アンモニア水25gを添加し、総添加量を150gとした。更に温度を40℃に保ったまま、溶媒除去開始から17時間保持し、懸濁粒子から溶媒（酢酸エチル）を除去したトナー分散液を得た。

【0356】

[洗浄・脱水工程]

溶媒除去工程で得られたトナー分散液300部に、10mol/l塩酸80部を加え、更に0.1mol/l水酸化ナトリウム水溶液により中和処理後、吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返して、トナーケーキを得た。

【0357】

[乾燥・篩分工程]

上記より得られたトナーケーキを真空乾燥機で乾燥し、45μmメッシュで篩分しトナー粒子を得た。それ以外は、製造例1と同様にして、トナーNo. 16を得た。得られたトナーNo. 16の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0358】

〈トナーの製造例17〉

トナーの製造例1で用いたC. I. ピグメントブルー15:3に代えてピグメントイエロー93を14部用いたことを除いては、トナーの製造例1と同様にしてイエロートナーNo. 17を得た。得られたトナーNo. 17の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0359】

〈トナーの製造例18〉

トナーの製造例13で用いたC. I. ピグメントブルー15:3に代えてジメチルキナクリドン14部用いたことを除いては、トナーの製造例1と同様にしてマゼンタトナーNo. 18を得た。得られたトナーNo. 18の組成を表1に、物性を表2に示す。

【0360】

〈トナーの製造例19〉

トナーの製造例13で用いたC. I. ピグメントブルー15:3に代えてカーボンブラックを20部用いたことを除いては、トナーの製造例1と同様にしてブ

ラックトナー No. 19 を得た。得られたトナー No. 19 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。

【0361】

〈トナーの製造例 20〉

トナー製造例 1 において、疎水性シリカを 1.0 部、疎水性酸化チタンを 0.4 部とした以外は同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.9\ \mu\text{m}$ のシアン色トナー No. 20 を得た。得られたトナー No. 20 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。また、このトナーと下記磁性キャリア 1 とを 8% のトナー質量% で混合し、現像剤 20 とした。

【0362】

〈トナーの製造例 21〉

トナー製造例 17 において、疎水性シリカを 1.0 部、疎水性酸化チタンを 0.4 部とした以外は同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.8\ \mu\text{m}$ のイエロー色トナー No. 21 を得た。得られたトナー No. 21 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。また、このトナーと下記磁性キャリア 1 とを 8% のトナー質量% で混合し、現像剤 21 とした。

【0363】

〈トナーの製造例 22〉

トナー製造例 18 において、疎水性シリカを 1.0 部、疎水性酸化チタンを 0.4 部とした以外は同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.8\ \mu\text{m}$ のマゼンタ色トナー No. 22 を得た。得られたトナー No. 22 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。また、このトナーと下記磁性キャリア 1 とを 8% のトナー質量% で混合し、現像剤 22 とした。

【0364】

〈トナーの製造例 23〉

トナー製造例 19 において、疎水性シリカを 1.0 部、疎水性酸化チタンを 0.4 部とした以外は同様の方法を用いて、質量平均粒径 $6.8\ \mu\text{m}$ のブラックトナー No. 23 を得た。得られたトナー No. 23 の組成を表 1 に、物性を表 2 に示す。また、このトナーと下記磁性キャリア 1 とを 8% のトナー質量% で混合

し、現像剤 23 とした。

【0365】

〈トナーの製造例 24〉

トナー製造例 3 において、用いる離型剤を吸熱ピーク温度 48℃のエステルワックスを用いること以外は同様にしてトナー 24 を得た。得られたトナー No. 24 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0366】

〈トナーの製造例 25〉

トナー製造例 3 において、用いる離型剤を吸熱ピーク温度 124℃のポリエチレンワックスを用いること以外は同様にしてトナー 25 を得た。得られたトナー No. 25 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0367】

〈トナーの製造例 26〉

トナー製造例 1 において、ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物を用いないこと以外は同様にしてトナー 26 を得た。得られたトナー No. 26 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0368】

〈トナーの製造例 27〉

トナー製造例 1 において、ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物の代わりに、ジーターシャリーブチルサリチル酸のジルコニウム化合物〔TN105（保土谷化学工業社製）〕を用いること以外は同様にしてトナー 27 を得た。得られたトナー No. 27 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0369】

〈トナーの製造例 28〉

トナー製造例 1 において、ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物の代わりに、ジーターシャリーブチルサリチル酸の亜鉛化合物〔ボントロン E84（オリエント化学工業社製）〕を用いること以外は同様にしてトナー 28 を得た。得られたトナー No. 28 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0370】

〈トナーの製造例 29〉

トナーの製造例 1 において、用いる極性樹脂を極性樹脂 8 にする以外は上記製造例 1 と同様の方法を用いて、シアン色のトナー No. 29 を得た。得られたトナー No. 29 の組成を表 3 に、物性を表 4 に示す。

【0371】

〈磁性キャリアの製造例 1〉

- ・フェノール（ヒドロキシベンゼン）50 部
- ・37 質量%のホルマリン水溶液80 部
- ・水50 部
- ・エポキシ基を有するシラン系カップリング剤 KBM403（信越化学工業（株）製）で表面処理されたアルミナ含有マグネタイト微粒子 1280 部
（個数平均粒径 0.22 μm 、比抵抗 $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）
- ・KBM403 で表面処理された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 1120 部
（個数平均粒径 0.40 μm 、比抵抗値 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）
- ・25 質量%のアンモニア水15 部

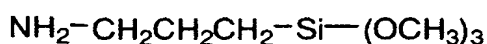
上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら 60 分間で 85℃まで昇温保持し、120 分間反応、硬化させた。その後 30℃まで冷却し 500 部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを 24 時間真空乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂とする磁性キャリアコア（A）を得た。磁性キャリアコア（A）には、30℃／相対湿度 80% で 24 時間放置後 0.4 質量%の吸着水が存在していた。

【0372】

得られた磁性キャリアコア（A）の表面には下記式で表される γ -アミノプロピルトリメトキシシランの 5 質量%トルエン溶液を塗布した。

【0373】

【化 17】

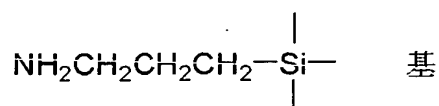


【0374】

磁性キャリアコア (A) の表面は、0.3 質量%の γ -アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア (A) に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。磁性キャリアコア (A) の表面に

【0375】

【化18】



が存在しているのが確認された。

【0376】

上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリア (A) を 70℃で攪拌しながら、シリコーン樹脂 KR-221 (信越化学工業 (株) 製) に、シリコーン樹脂固型分に対して 4% の γ -アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコーン樹脂固型分として 25% になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂被覆を行った。以後、2 時間攪拌した後、窒素ガスによる雰囲気下で 140℃ 2 時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200 メッシュ以上の粗粒を除去し、磁性キャリア 1 を得た。

【0377】

得られた磁性キャリア 1 の平均粒子径は 35 μm であり、比抵抗は $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、1 Kエルステッドにおける磁化の強さ (σ_{1000}) は $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、みかけ密度は $1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、SF-1 が 107 であった。

【0378】

〈磁性キャリアの製造例 2〉

Li_2CO_3 14.0 mol%、 Fe_2O_3 77.0 mol%、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 26.8 mol% および CaCO_3 2.2 mol% を湿式ボールミルで 5 時間粉碎、混合し、乾燥させた後、900℃で 1 時間保持し、仮焼成を行なった。これを湿式ボールミルで 7 時間粉碎し、3 μm 以下とした。このスラリーに分散剤およびバインダーを適量添加し、次いでスプレードライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて、1240℃で 4 時間保持し、本焼成を行なった。その後、解砕し

、さらに分級して平均粒径 $40\ \mu\text{m}$ のフェライト粒子の磁性キャリア 2 を得た。

【0379】

〈実施例 1〉

画像形成装置として、市販のカラーレーザープリンター CP2810（キヤノン社製）の定着スピードを 150mm/s とし、20枚／分を出力し得るプリンタに改造した。

【0380】

トナー No. 1 からなる現像剤 1 を用いて、X-Rite 社製 504 型反射濃度計で測定される画像濃度が 1.5 である直径 20mm の円を 5 箇所設けた印字率 10% 画像パターンを、 23°C ／相対湿度 5%（N/L）、 32.5°C ／相対湿度 92%（H/H）の各環境でそれぞれ 10000 枚の通紙試験を行い、以下の評価方法に基づいて評価した。評価結果を表 5 に示す。表 5 から分かるように全ての評価項目において概ね良好な結果が得られた。

【0381】

（1）低温定着性

L/L（ 15°C ，10%RH）環境下にて Xx64g 紙を用いて、評価を行った。A4 紙中に 5cm 角のベタ画像を 9 点出力させた。この際の未定着画像ののり量は 0.6mmg/cm^2 とした。その画像を 4.9kPa の荷重をかけたシルボン紙で 5 回往復し、濃度低下率が 20% 以上となる温度を定着下限温度として評価した。

【0382】

（2）OHT 透明性評価

CP2810 の専用トランスペアレンシーを用い、N/N 環境下でベタ画像（転写紙上 0.6mmg/cm^2 ）を出力させた。それを透過型 OHT プロジェクターを用い、下記の様に 5 段階で目視評価した。

- A：透明性が著しく高く良好である。
- B：透明性が良好である。
- C：若干くすみがあるが実使用上問題ない。
- D：かなりくすんでおり、若干問題となるレベル。

E：実使用上耐えない。

【0383】

(3) 耐高温オフセット性

N/N (23.5℃, 60%RH) 環境下にて X x 64 g 紙を用いて、評価を行った。ベタ白画像を A4 縦置きで 50 枚通紙した後、A4 横置きで先端から 5 cm の全域が画像濃度 0.5 のハーフトーン、それ以外がベタ白という画像を両面複写した。この際の白地部に現れるオフセットのレベルを目視確認した。

A：オフセットが全く発生しない。

B：A4 縦置きで通紙した部分以外の端部に、うっすらとオフセットが発生したが、使用上問題となるレベルではない。

C：A4 縦置きで通紙した部分以外の端部に、若干オフセットが発生した。実使用上ぎりぎりのレベルであるが、通常の複写においては問題とならない。

D：長手方向全域に、オフセットが発生し、実使用上問題となるレベル。

E：長手方向全域に 1 面目からオフセットが発生し、実使用に耐えない。

【0384】

(4) カブリ

N/L 及び H/H 環境下での 1 万枚耐久試験において、カブリを測定した。方法としては、画出し前の普通紙の平均反射率 D_r (%) を、測定色の補色のフィルターを搭載したリフレクトメーター（東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODEL TC-6DS」）によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 D_s (%) を測定した。カブリ (%) は下記式

$$Fog (\%) = D_r (\%) - D_s (\%)$$

から算出する。

【0385】

(5) 画像濃度

X-Rite 社製 504 型反射濃度計で画像濃度を測定した。

【0386】

(6) ドラム融着

H/H環境下での1万枚耐久試験において、ドラム上への融着物の発生の有無を下記評価基準に従って目視及びルーペで6段階評価した。

- ：全く融着物が存在しない。
- △：ドラム上に0.1mm径以下の融着物が数点存在するが、画像上全く問題ない。
- △：ドラム上に0.1～0.4mm径の融着物が数点存在し、画像上うっすら発生しているものの実使用上問題となるレベルではない。
- △×：ドラム上に0.4mm径より大きい融着物が10点以上存在し、画像上にも発生し、問題となるレベル。
- ×：ドラム上に0.4mm～1mm径の融着物が10～20点存在し、画像上にも発生し、問題となるレベル。
- ××：ドラム上に1mm径より大きい融着物が全面に存在し、画像上も多数発生し、問題となるレベルであり実使用に耐えない。

【0387】

(7) 感光体クリーニング不良評価

- A：全くクリーニング不良が存在しない。
- B：ドラム上に1mm長さ以下のクリーニング不良が数点存在するが、画像上全く問題ない。
- C：ドラム上に1～4mm長さのクリーニング不良が数点存在し、画像上うっすら発生しているものの実使用上問題となるレベルではない。
- D：ドラム上に4mm長さより長いクリーニング不良が10点以上存在し、画像上にも発生し、問題となるレベル。
- E：ドラム上に4mm～10mm径のクリーニング不良が10～20点存在し、画像上にも発生し、問題となるレベル。
- F：ドラム上に1mm径より大きいクリーニング不良が全面に存在し、画像上も多数発生し、問題となるレベルであり実使用に耐えない。

【0388】

(8) 画質評価

H/H環境下での耐久試験後において、画質評価（5ポイントの文字、ライン

画像、ベタ画像の総合評価)を目視及びルーペで行った。評価基準は下記に順ずる。

- A：飛び散りもなく、ライン画像及び文字画像は鮮明であり、ベタ画像も均一で良好。
- B：ルーペ確認にて若干飛び散りが認識されるが、目視確認ではまったく問題なくベタ画像も均一で良好。
- C：目視にてライン画像及び文字画像に若干飛び散った部分が確認されるが、実使用上問題となるレベルではない。
- D：目視にてライン画像及び文字画像に飛び散った部分が多いが、一般使用ではぎりぎり問題とならないレベル。
- E：目視にてライン画像及び文字画像に飛び散った部分問題となるレベル。
- F：目視にてライン画像及び文字画像に飛び散った部分が多く、実使用に耐えない。
- G：ライン画像、文字画像のみならず、ベタ画像に関しても均一性がなく貧弱なものであり、実使用に耐えない。

【0389】

(9) トナー飛散評価

H/H環境下での耐久試験後において、現像スリーブ下及び機内にたまるトナー量でトナー飛散を評価した。

- A：現像スリーブ下及び機内にまったくトナーがなく良好。
- B：現像スリーブ下にうっすらとトナー層が確認されるが、機内には飛散したトナーがなく良好。
- C：現像スリーブ下及び機内に若干トナーが飛散しているが、問題となるレベルではない。
- D：現像スリーブ下及び機内にトナーが飛散しており、問題となるレベル。
- E：現像スリーブ下及び機内にトナーが飛散している部分が多く、実使用に耐えない。
- F：機内がトナー色で汚染され、画像欠陥も多発し実使用に耐えない。

【0390】

(10) 定着ローラー巻きつき性試験

H/H環境下での耐久試験における初期に定着巻きつき確認を行った。EN100 (64 g 紙) 完全調湿紙に、転写紙先端から 1 mm の位置から、像のり量 1.1 mg/cm^2 のベタ画像を載せ、未定着画像を得た。これを、IRC3200 の定着機を用いて定着させた。この時、定着温度を 5°C ずつ低下させて定着させたとき、転写紙が定着ローラーに巻きつく温度を定着ローラー巻きつき温度とした。

【0391】

(11) ブロッキング試験

50 cc のポリカップにトナーを 10 g 入れた。これを 53°C の恒温層に 3 日 (72 時間) 放置した時のトナーの状態を下記のごとく目視判断した。

- A：まったくブロッキングしておらず、初期とほぼ同様の状態。
- B：若干、凝集気味であるが、ポリカップの回転で崩れる状態であり、特に問題とならない。
- C：凝集気味であるが、手で崩してほぐれる状態であり、実使用に何とか耐える。
- D：凝集が激しく、実使用上問題あり。
- E：固形化しており、使用できない。

【0392】

(12) 転写効率測定

H/H環境下での耐久試験における末期に転写効率確認を行った。像のり量 0.65 mg/cm^2 のベタ画像をドラム上に現像させた後、EN100 (64 g 紙) に転写させ未定着画像を得た。ドラム上のトナー量と転写紙上のトナー量との重量変化から転写効率を求めた (ドラム上トナー量が全量転写紙上に転写された場合を転写効率 100% とする。)

- A：転写効率が 95% 以上
- B：転写効率が 90% 以上 95% 未満
- C：転写効率が 80% 以上 90% 未満
- D：転写効率が 70% 以上 80% 未満

E: 転写効率が70%未満

【0393】

(13) 色み変動試験

Y, M, Cの一次色及びR, G, Bの2次色を含む写真画像を初期及び1万枚の耐久後に各10枚サンプリングした。その際の初期と耐久後の色みを目視確認し下記評価をくだした。

A: 色み変動が全くない。

B: 色み変動がほとんどない。

C: 色み変動が若干有り、厳しいユーザーには指摘されるレベル。

D: 色み変動が有り、指摘されるレベル。

E: 色みが大きく異なり、実使用上の問題が大きい。

【0394】

〈実施例2～25〉

表1～4に示すようにトナーまたはキャリアとの組み合わせにより現像剤2～30を作製した。現像剤を表5に示すように変更して、実施例1と同様の方法を用いて評価を行った。その結果を表5に示す。なお、実施例17、18、21はフルカラー画像出力した場合の、シアン色で評価を行った。

【0395】

なお、二成分現像剤を使用する場合は、下記の様に調製した現像剤と改造装置を用いた。まず、磁性キャリア92部とトナー8部をV型混合機で混合し、二成分現像剤とした。

【0396】

二成分現像剤の評価は、画像形成装置として、市販のデジタル複写機CP2150（キヤノン社製）の定着スピードを150mm/sとし、35枚/分を出力し得る複写装置に改造した。また、図1に示す現像装置及び帯電装置が入れられるよう上記複写装置を改造し、図2の現像バイアスを使用したものを用い、定着装置を加熱ローラー、加圧ローラーともに表層をPFAで1.2μm被覆したローラーに変更し、オイル塗布機構等の加圧ローラー以外の全ての接触部材を除去する形に変更した。

【0397】

<比較例 1～7>

表 1～4 の現像剤 1 及び比 1～比 7 を用い、表 5 の画像形成方法に従い、実施例 1 と同様の実験方法及び評価を行った。その結果を表 5 に示す。

【0398】

【表 1】

現像剤 No.	ト No.	キ No.	現像剤一覽(組成)					無機微粒子		
			極性 樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.	樹脂 No.
1	1	***	1	12	12	12	12	12	12	12
2	2	***	2	11	11	11	11	11	11	11
3	3	***	3	13	13	13	13	13	13	13
4	4	***	4	13	13	13	13	13	13	13
5	5	***	5	10	10	10	10	10	10	10
6	6	***	6	4	4	4	4	4	4	4
7	7	***	7	22	22	22	22	22	22	22
8	8	***	8	4	4	4	4	4	4	4
9	9	***	9	22	22	22	22	22	22	22
10	10	***	10	4	4	4	4	4	4	4
11	11	***	11	22	22	22	22	22	22	22
12	12	***	12	4	4	4	4	4	4	4
13	13	***	13	22	22	22	22	22	22	22
14	14	***	14	4	4	4	4	4	4	4
15	15	***	15	22	22	22	22	22	22	22
16	16	***	16	4	4	4	4	4	4	4
17	17	***	17	22	22	22	22	22	22	22
18	18	***	18	4	4	4	4	4	4	4
19	19	***	19	22	22	22	22	22	22	22
20	20	キ 1	20	12	12	12	12	12	12	12
21	21	キ 1	21	12	12	12	12	12	12	12
22	22	キ 1	22	12	12	12	12	12	12	12
23	23	キ 1	23	12	12	12	12	12	12	12

【0399】

【表2】

現像剤 No.	トナー No.	キャリア No.	現像剤一覧(物性)										トナー物性					SF-1	SF-2
			トナーの質量 平均粒径 (μm)	水/油/アルコール 溶解性試験 でのTA値	水/油/アルコール 溶解性試験 でのTB値	TB-TA	吸熱ピーク 温度($^{\circ}\text{C}$)	吸熱ピーク 半幅値	Mn (万)	Mw (万)	MI	Tg($^{\circ}\text{C}$)							
1	1	***	6.9	42	61	19	70	4	1.7	11.0	12	59.7	111	106					
2	2	***	6.8	43	60	17	70	4	2.5	13.2	7	59.4	112	107					
3	3	***	6.9	42	62	20	70	4	1.8	11.6	11	60.3	109	106					
4	4	***	6.8	42	63	21	70	4	1.7	11.3	12	59.6	112	107					
5	5	***	6.9	44	62	18	70	4	2.2	12.4	9	59.4	112	107					
6	6	***	6.8	48	68	20	70	4	2.0	12.0	10	58.9	114	107					
7	7	***	6.7	38	57	19	70	4	1.3	9.7	14	59.3	112	108					
8	8	***	4.9	41	63	22	70	4	1.4	10.1	15	58.9	114	107					
9	9	***	9.2	38	56	18	70	4	1.6	11.5	14	59.3	112	108					
10	10	***	6.7	70	91	21	70	4	1.2	9.2	18	58.1	115	110					
11	11	***	6.8	7	38	31	70	4	1.8	11.8	12	59.7	111	107					
12	12	***	6.7	7	55	48	70	4	1.8	11.8	12	59.7	111	107					
13	13	***	6.8	7	69	62	70	4	1.8	11.8	12	59.7	111	107					
14	14	***	6.5	28	42	14	70	4	2.0	15.6	23	60.3	111	109					
15	15	***	5.8	41	54	13	70	4	2.2	12.5	15	60.2	131	138					
16	16	***	6.8	37	59	22	70	4	2.2	12.4	14	60.2	106	108					
17	17	***	6.8	43	60	17	70	4	1.6	11.3	12	60.2	112	108					
18	18	***	6.8	42	63	21	70	4	1.6	11.2	12	59.8	110	108					
19	19	***	6.8	37	54	17	70	4	1.8	11.4	12	60.1	112	109					
20	20	キャリア1	6.9	42	61	19	70	4	1.7	11.0	12	59.7	111	106					
21	21	キャリア1	6.8	42	59	17	70	4	1.6	11.3	12	60.2	112	108					
22	22	キャリア1	6.8	47	62	15	70	4	1.6	11.2	12	59.8	110	108					
23	23	キャリア1	6.7	37	54	17	70	4	1.8	11.4	12	60.1	112	109					

【0400】

【表 3】

現像剤一覧(組成)												
現像剤 No.	トナー No.	キヤリ No.	トナー粒子					無機炭粒子				
			硬性樹脂 No.	樹脂 種	樹脂中 含有量 (質量部)	着色剤 種	荷電制御剤 種	トナー粒子 製造方法	種 1	添加量 (質量部)	種 2	添加量 (質量部)
24	24	***	3	13	15.9	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
25	25	***	3	13	15.9	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
26	26	***	1	12	15.7	銅ナロブニ	*****	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
27	27	***	1	12	15.7	銅ナロブニ	ポリ酸 Zn 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
28	28	***	1	12	15.7	銅ナロブニ	ポリ酸 Zn 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
29	29	***	1	12	15.9	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.0	疎水性酸化シリカ	0.4
30	30	***	8	12	15.4	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.2	疎水性酸化シリカ	0.2
比 1	比 1	***	比 1	21	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	0.9	疎水性酸化シリカ	0
比 2	比 2	***	比 2	21	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	0.9	疎水性酸化シリカ	0
比 3	比 3	***	比 3	1	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	0.9	疎水性酸化シリカ	0
比 4	比 4	***	比 4	38	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	0.9	疎水性酸化シリカ	0
比 5	比 5	***	6	4	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	1.1	疎水性酸化シリカ	0
比 6	比 6	***	7	22	2.3	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	懸濁重合法	疎水性シリカ	0.7	疎水性酸化シリカ	0
比 7	比 7	***	*****	*****	2.4	銅ナロブニ	ポリ酸 Al 化合物	乳化重合法	疎水性シリカ	0.9	疎水性酸化シリカ	0

【0401】

【表4】

現像剤一覧(物性)														
現像剤 No.	トナー No.	キャリア No.	トナー物性											
			トナーの質量 平均粒径 (μm)	水カカリ量 溶れ性試験 でのTA値	水カカリ量 溶れ性試験 でのTB値	TB-TA	吸熱ピーク 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	吸熱ピーク 半幅幅	Mn (万)	Mw (万)	MI	T $_{\text{g}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	SF-1	SF-2
24	24	***	6.9	42	62	20	48	4	1.2	8.7	21	57.6	114	109
25	25	***	6.9	42	62	20	122	17	2.0	13.4	10	59.8	112	108
26	26	***	6.8	41	60	19	70	4	1.7	11.0	12	59.7	111	106
27	27	***	6.9	40	60	20	70	4	1.6	10.9	12	59.7	112	105
28	28	***	6.8	40	59	19	70	4	1.6	10.9	12	59.7	110	105
29	20	キャリア2	6.9	42	61	19	70	4	1.7	11.0	12	59.7	111	106
30	29	***	6.8	41	61	20	70	4	1.7	11.3	12	60.4	108	106
比1	比1	***	6.9	32	37	5	129	22	1.9	12.3	10	59.8	111	108
比2	比2	***	6.9	32	35	3	129	22	1.8	12.7	11	59.7	112	108
比3	比3	***	6.9	34	37	3	129	22	2.1	13.2	10	59.8	111	108
比4	比4	***	6.9	29	34	5	129	22	1.3	9.8	16	57.9	114	109
比5	比5	***	3.4	21	36	15	129	22	1.4	10.1	15	58.9	115	108
比6	比6	***	10.9	41	46	5	129	22	1.6	11.5	14	59.2	109	106
比7	比7	***	6.8	41	48	7	129	22	1.2	11.1	15	58.1	131	138

【0402】

【表 5】

実施例及び比較例

実施例及び 比較例	現像剤 No.	OHT 透過性	定着性 付着性 (°C)	低温 定着性 初期 L/L 環境	高温 付着性 初期 N/N	77°)				画像濃度				色み 変動	画質	感光体 不良 N/L 初期	トナー飛散 H/H 1万枚後	転写 効率 H/H 1万枚後	アロキ カ 1万枚後	ドラム 融着 N/L 1万枚後					
						初期 (30枚目)		1万枚後		初期 (30枚目)		初期 (30枚目)													
						N/L	H/H	N/L	H/H	N/L	H/H	N/L	H/H												
実施例 1	1	B	160	155	B	0.8	1.0	0.6	0.8	1.0	1.2	1.51	1.49	1.50	1.51	1.53	1.51	A	A	A	O				
実施例 2	2	C	165	165	A	0.6	0.8	0.4	0.7	0.8	0.9	1.51	1.50	1.50	1.52	1.53	1.52	A	A	A	O				
実施例 3	3	B	160	155	B	0.8	0.8	0.6	0.6	1.0	1.0	1.49	1.51	1.48	1.53	1.51	1.53	A	A	A	O				
実施例 4	4	B	160	155	B	1.0	0.7	0.8	0.5	1.2	0.9	1.51	1.50	1.50	1.52	1.53	1.52	A	A	A	O				
実施例 5	5	B	165	160	A	0.6	0.7	0.5	0.8	0.8	0.9	1.52	1.51	1.51	1.53	1.54	1.53	A	A	A	O				
実施例 6	6	B	160	155	B	1.2	1.3	1.1	1.2	1.4	1.5	1.45	1.44	1.44	1.46	1.51	1.50	A	A	A	O				
実施例 7	7	B	155	150	B	1.2	0.6	1.1	0.6	1.3	0.6	1.50	1.51	1.48	1.53	1.46	1.53	A	A	B	A	O			
実施例 8	8	B	160	155	B	1.3	1.3	1.2	1.2	1.5	1.5	1.46	1.46	1.48	1.49	1.44	1.48	A	B	C	A	O△			
実施例 9	9	B	160	150	B	0.8	0.6	0.9	0.6	1.1	1.0	1.49	1.52	1.48	1.54	1.47	1.54	A	C	A	A	O			
実施例 10	10	B	150	150	A	1.0	1.3	0.8	1.1	1.4	1.7	1.49	1.47	1.46	1.52	1.44	1.52	B	B	B	B	O△			
実施例 11	11	A	170	165	C	1.1	1.8	0.9	1.1	1.3	1.8	1.51	1.51	1.50	1.56	1.53	1.56	A	C	A	A	B	A	O	
実施例 12	12	A	170	165	C	0.7	1.1	0.5	1.1	1.4	1.9	1.52	1.49	1.51	1.51	1.54	1.54	B	B	A	B	A	A	O	
実施例 13	13	A	170	165	C	0.8	2.0	0.6	1.2	1.5	1.9	1.51	1.51	1.50	1.53	1.53	1.56	C	B	A	B	A	A	O	
実施例 14	14	未実施	170	170	B	1.1	1.1	0.9	0.9	1.3	1.3	1.45	1.47	1.44	1.47	1.47	1.47	未実施	B	A	A	A	B	A	O
実施例 15	15	A	170	160	C	1.5	1.6	1.3	1.4	1.7	1.8	1.45	1.47	1.44	1.49	1.47	1.49	A	B	A	A	C	B	O	
実施例 16	16	A	170	160	C	1.3	1.3	0.9	0.9	1.3	1.3	1.49	1.51	1.48	1.53	1.51	1.53	A	B	A	A	A	A	B	O
実施例 17	17	B	160	155	B	0.9	1.1	0.7	0.9	1.1	1.3	1.49	1.52	1.48	1.54	1.51	1.54	A	B	A	A	A	A	A	O
実施例 18	18	B	160	155	B	0.7	0.7	0.5	0.5	0.9	0.9	1.51	1.51	1.50	1.53	1.53	1.53	A	B	A	A	A	A	A	O
実施例 19	19	B	160	160	B	1.3	1.4	1.5	1.6	2.3	2.4	1.49	1.51	1.48	1.53	1.51	1.53	A	B	A	C	B	C	O	
実施例 20	20	B	175	170	A	0.8	0.8	0.6	0.6	1.0	1.0	1.49	1.51	1.48	1.53	1.51	1.53	A	B	A	A	A	A	A	O
実施例 21	21	B	160	155	B	0.7	0.7	1.3	1.4	2.8	2.6	1.51	1.51	1.57	1.54	1.64	1.64	C	C	A	B	C	A	O△	
実施例 22	22	B	160	155	B	1.5	1.6	1.5	1.8	1.4	1.6	1.41	1.41	1.45	1.45	1.53	1.51	C	B	A	C	A	A	O	
実施例 23	23	B	160	155	B	0.8	1.0	0.6	0.8	1.0	1.2	1.51	1.49	1.50	1.51	1.53	1.51	A	B	A	A	A	A	A	O
実施例 24	24	B	160	155	B	1.3	1.2	1.1	1.2	1.0	1.2	1.45	1.45	1.50	1.51	1.53	1.51	B	C	A	B	A	A	A	O
実施例 25	25	B	160	155	B	0.7	0.8	0.6	0.6	0.9	1.1	1.48	1.51	1.48	1.53	1.49	1.53	A	A	B	A	A	A	A	O
比較例 1	比 1	C	185	175	D	1.9	2.9	1.1	2.1	1.2	1.1	1.34	1.33	1.45	1.39	1.49	1.45	P	C	A	C	B	A	A	O
比較例 2	比 2	C	185	175	D	1.8	2.8	1.0	2.0	1.2	1.0	1.36	1.34	1.46	1.41	1.48	1.46	B	C	A	C	B	A	A	O
比較例 3	比 3	C	185	175	D	3.2	3.7	3.1	3.3	3.4	3.9	1.31	1.21	1.35	1.36	1.48	1.46	B	C	A	E	C	A	A	O
比較例 4	比 4	C	185	175	D	1.8	1.9	1.0	1.1	4.4	1.6	1.41	1.37	1.43	1.47	1.31	1.43	B	D	A	C	B	A	A	O
比較例 5	比 5	C	185	175	D	4.7	4.2	3.9	3.4	2.9	2.4	1.35	1.28	1.43	1.41	1.49	1.45	C	E	E	E	D	A	△×	
比較例 6	比 6	C	185	175	D	2.1	2.6	1.3	1.8	1.0	1.5	1.34	1.28	1.46	1.41	1.49	1.43	C	E	A	B	B	B	B	O
比較例 7	比 7	E	195	190	F	3.7	3.4	2.9	2.6	1.8	1.6	1.35	1.26	1.43	1.43	1.49	1.45	D	C	A	D	D	D	D	O

【0403】

【発明の効果】

本発明のトナーにおいては、触媒としてTiキレート化合物を使用して重合した適度な酸価を有するポリエステル樹脂を含有させたトナーを用いることにより、帯電の立ち上がり速度が速く、多数枚の連続プリントを行っても、画像濃度が安定し、カブリのない耐久安定性に優れた画像が得られる。また、この極性樹脂と離型剤の相互作用により、現像性の悪化を招くことなく広い定着領域を有するトナーの提供を可能とする。

【0404】

本発明によれば、長期にわたって安定した画像を供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の画像形成方法が好適に用いられる画像形成装置の一例を表す部分的模式図である。

【図2】

実施例1で用いた交番電界を示す図である。

【図3】

本発明の画像形成方法が好適に用いられるフルカラー画像形成装置の例を示す概略図である。

【図4】

本発明の画像形成方法が好適に用いられる画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図5】

本発明の画像形成方法が好適に用いられる画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【図6】

本発明の画像形成方法を接触一成分現像方法に適用した画像形成装置の例を示す概略説明図である。

【図7】

本発明の画像形成方法を非接触一成分現像方法に適用した画像形成装置の他の

例を示す概略説明図である。

【図 8】

本発明の画像形成方法が好適に用いられる定着装置の例を示す概略説明図である。

【図 9】

本発明の画像形成方法が好適に用いられる定着装置の例を示す概略説明図である。

【図 10】

本発明の画像形成方法が好適に用いられる画像形成装置の他の例を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1、61a 感光体（感光ドラム）
- 2、62a 帯電手段
- 2a ステンレス製導電性支持体
- 2e 帯電ローラー圧接部材（バネ）
- 露光装置
- 4、63a 現像装置
- 4a 現像容器
- 4a 現像容器
- 4b、11 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 4c、12 マグネットローラ
- 4f、13、14 現像剤搬送スクリュー
- 4d、15 規制ブレード
- 5 転写ローラー
- 6 定着装置
- 7 帯電量制御手段
- 8 非接触サーミスタ
- 17 隔壁
- 18、65a 補給用トナー

19 現像剤
19 a トナー
19 b キャリア
20 補給口
21 マグネットローラ
22 搬送スリーブ
23 磁性ブラシ
L, 24、67 a レーザー光
P, 25 転写材（記録材）
26 バイアス印加手段
27、64 a 転写ブレード
28 トナー濃度検知センサ
68 転写材担持体
69 分離帯電器
70 定着器
71、95 定着ローラー
72、96 加圧ローラー
73 ウエップ
75、76 加熱手段
79 転写ベルトクリーニング装置
80 駆動ローラー
81 ベルト従動ローラー
82 ベルト除電器
83 レジストローラ
85 トナー濃度検知センサ
91 非接触温度検知センサ
92、S 転写材
93 画像通紙域
94 画像非通紙域

9 8 搬送体

9 7 ハロゲンヒーター

9 9 転写材上の未定着トナー

1 0 0 制御装置

a 帯電部

b 露光部

c 現像部

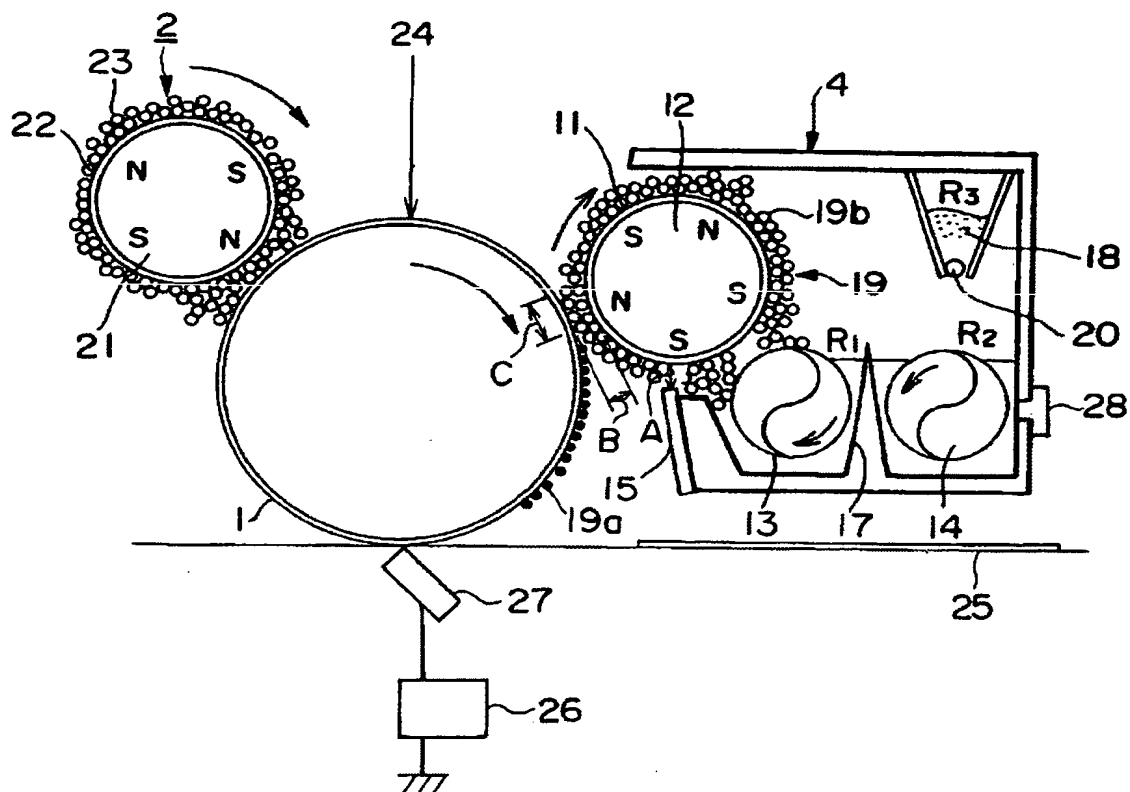
d 転写部

e 帯電量制御部

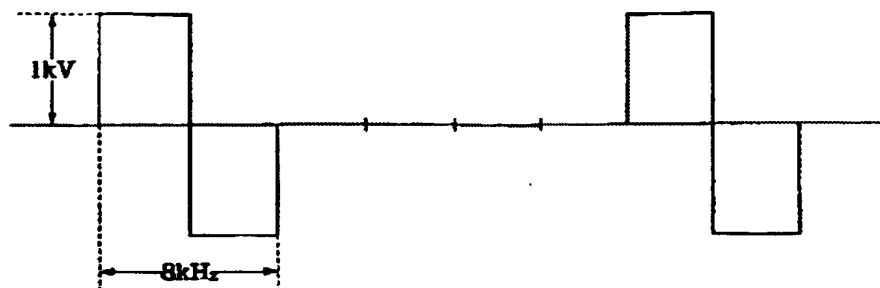
S 1 , S 2 , S 3 , S 4 電圧印加装置

【書類名】 図面

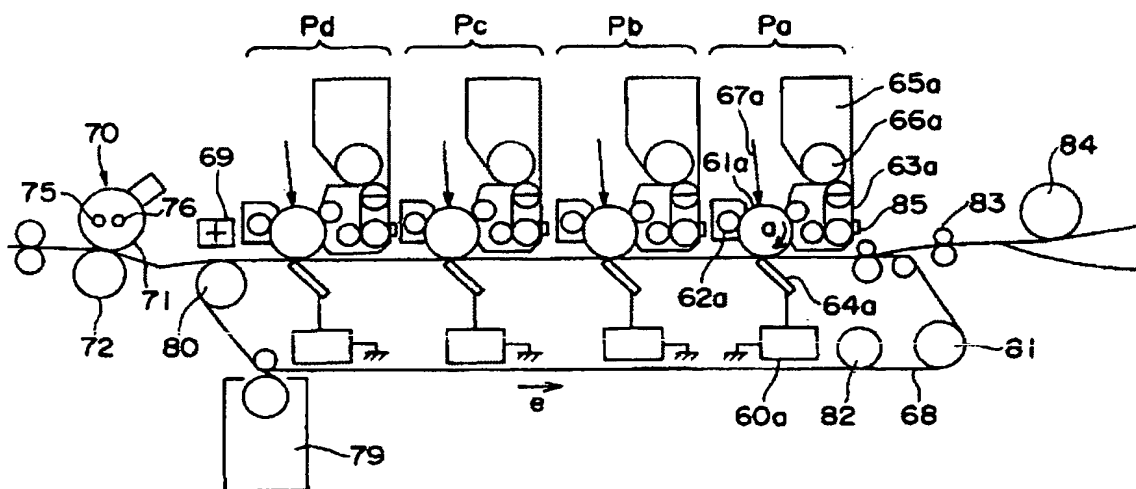
【図 1】



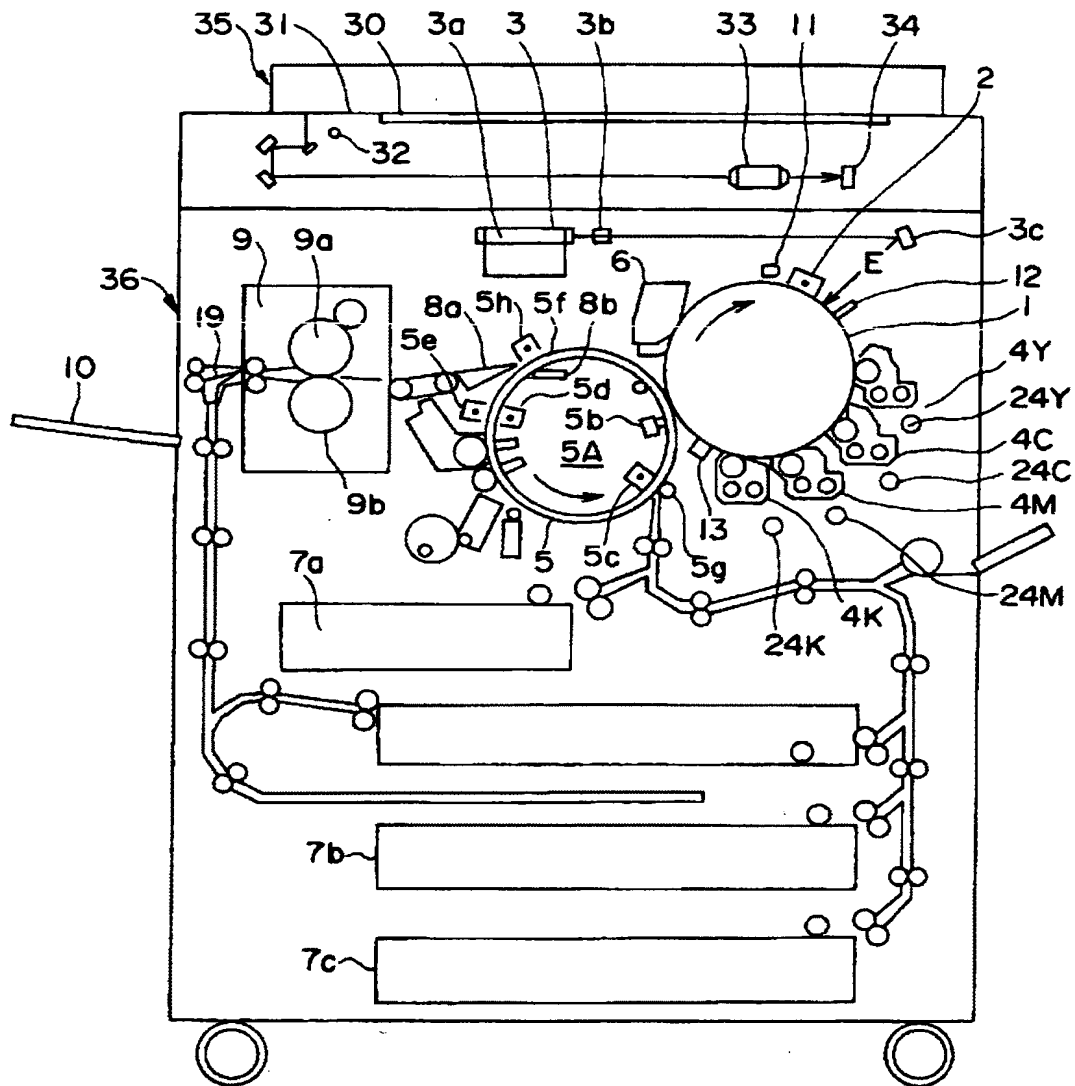
【図 2】



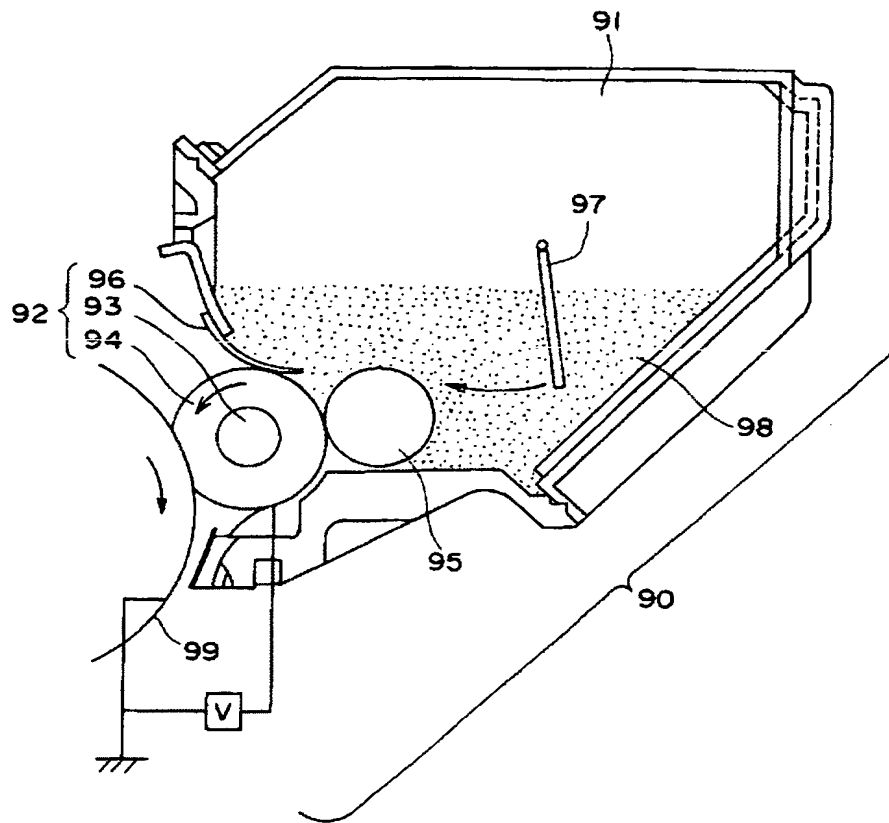
【図 3】



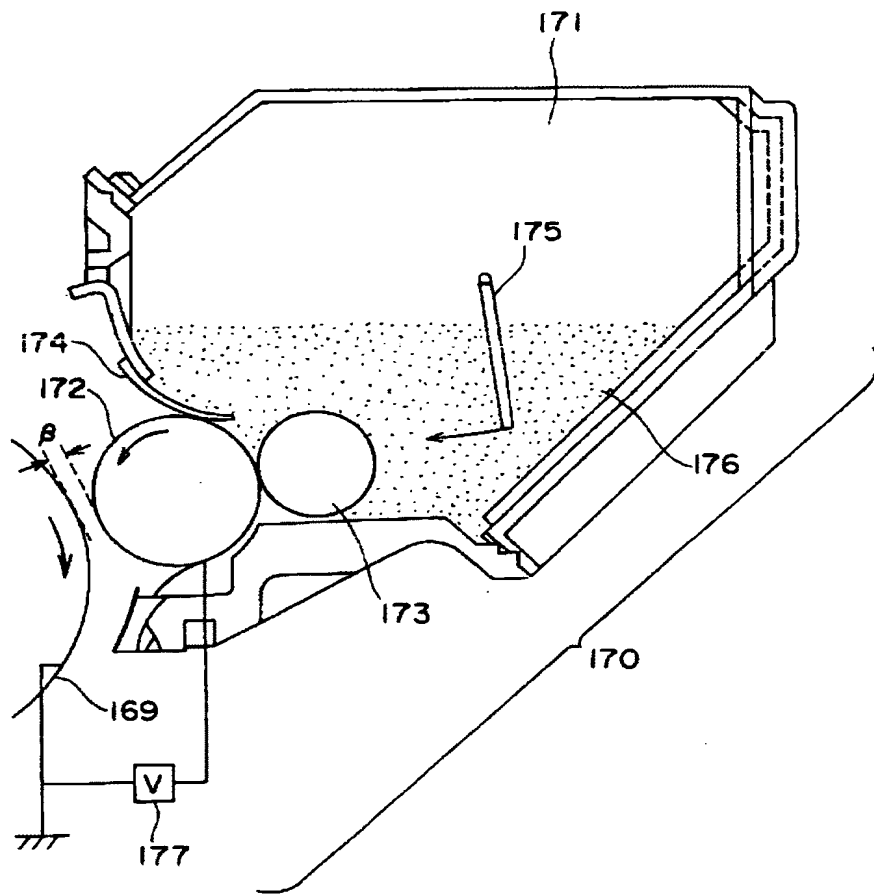
【図 4】



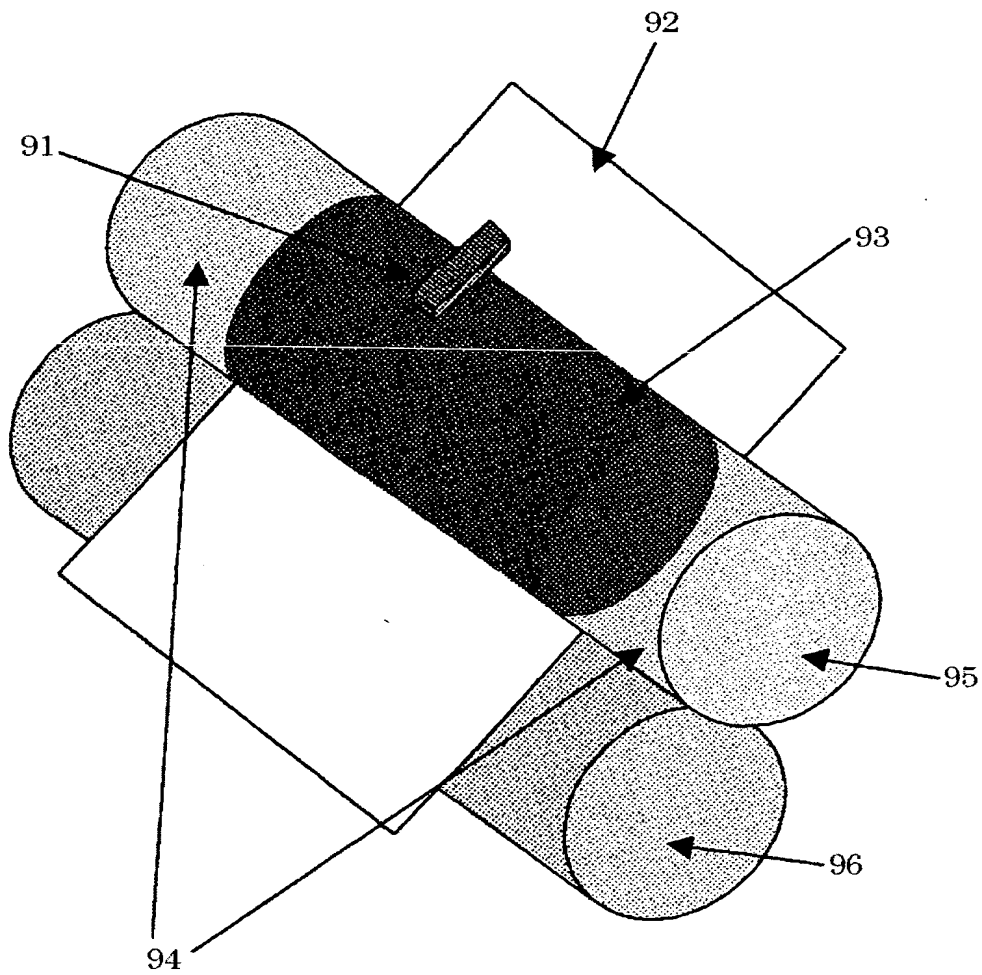
【図 6】



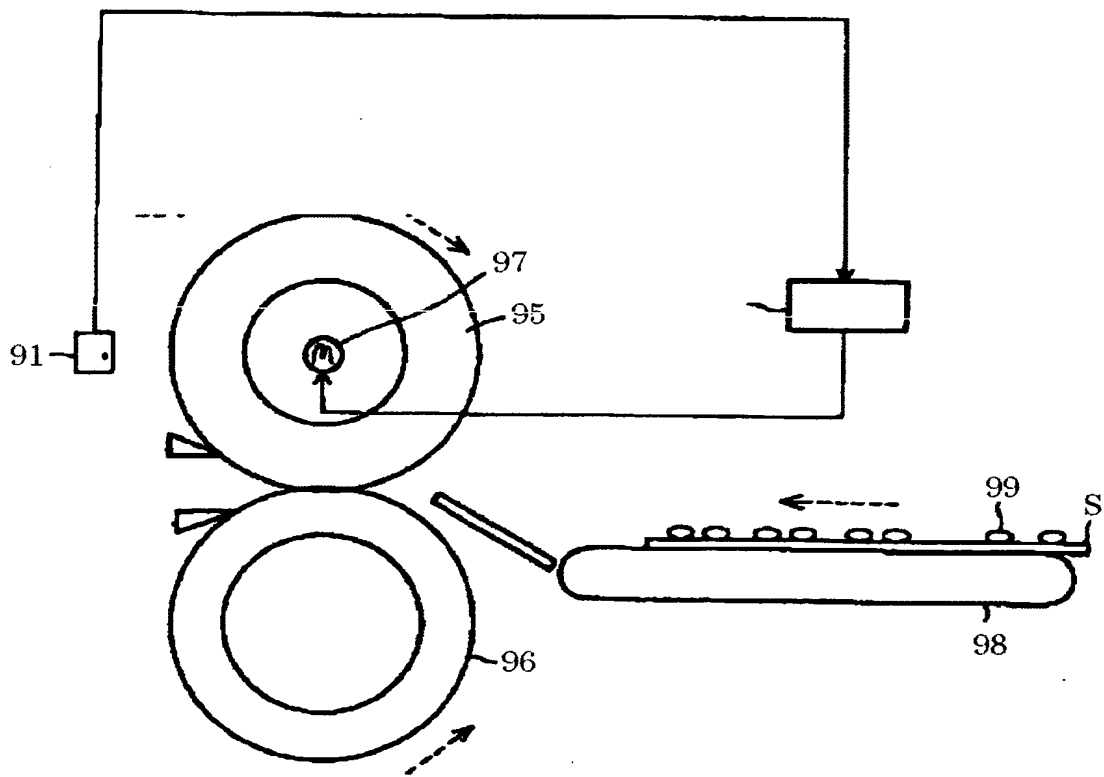
【図 7】



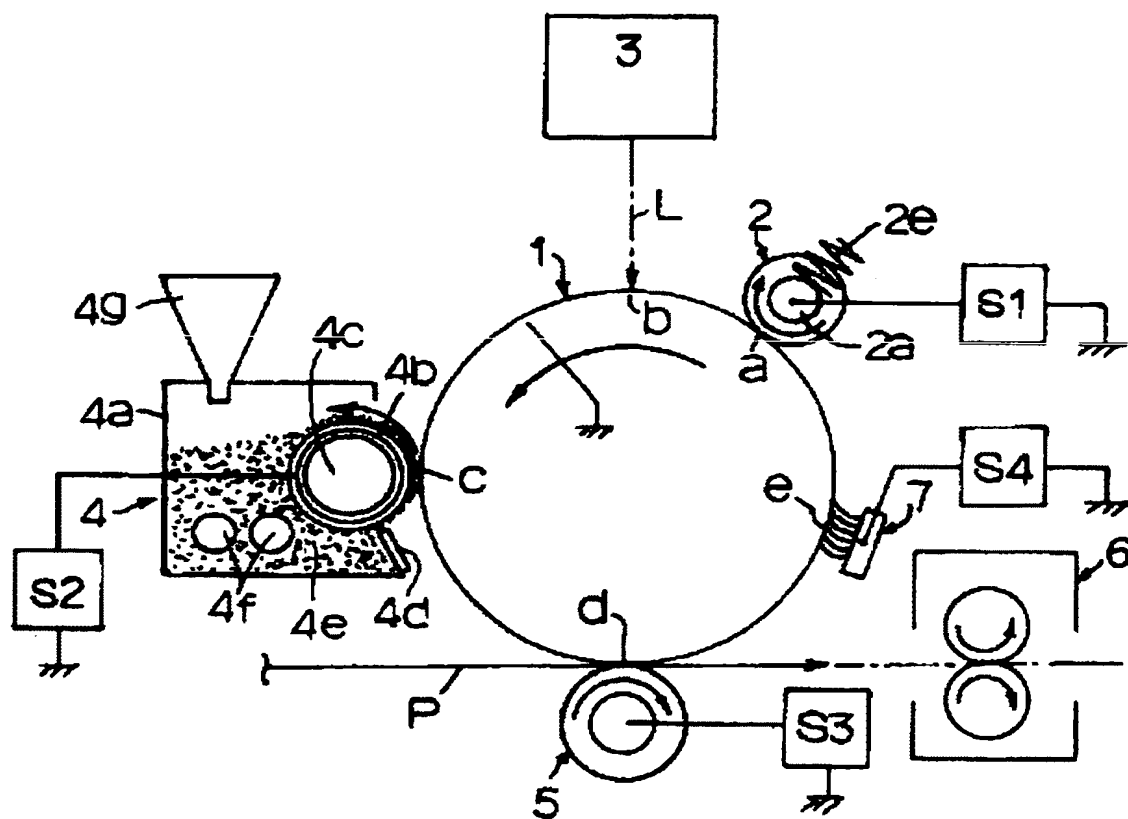
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着性、耐高温オフセット性、転写性に優れ、高精細・高品位な画像を安定して得ることができるトナーを提供することにある。

【解決手段】 着色剤、離型剤、及び極性樹脂を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉体とを含むトナーにおいて、

該極性樹脂は、①少なくとも触媒としてTiキレート化合物を使用して重合したポリエステル樹脂を含有し、②酸価が3～35 (mg KOH/g)であり、

該トナー粒子は水系媒体中で造粒されたものであり、該トナーは重量平均粒径が4～10 μm であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 3 8 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社